

lung schmolzen. In absolutem Alkohol löst sich das Salz auch beim Kochen nur sehr schwer und scheidet sich aus diesem Lösungsmittel beim Abkühlen in äusserst dünnen, glänzenden, hellgelben Blättchen ab.

Durch vergleichende krystallographische Untersuchung dieses Platinsalzes mit dem aus synthetischem α -Aethylpyridin, event. durch Oxydation der Base selbst soll jeder noch etwa bestehende Zweifel an der Identität dieser Base mit α -Aethylpyridin beseitigt werden. Auch über die secundäre Base, sowie die erwähnten Kohlenwasserstoffe hoffe ich nach den Ferien bald weiteres berichten zu können.

Kiel, am 1. April 1889.

230. Ludwig Gattermann: Ueber Alkylderivate der Phenoläther.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Die so überaus fruchtbare Friedel-Crafts'sche Reaction wurde von ihren Entdeckern nur zur Einführung der verschiedensten Radicale in aromatische Kohlenwasserstoffe angewandt. Erst Leuckart und Schmidt (diese Berichte XVIII, 2338) zeigten bei Gelegenheit ihrer Untersuchungen über das Phenylcyanat, dass dasselbe in gleicher Weise wie auf Kohlenwasserstoffe so auch auf Phenoläther reagirt, nämlich unter Bildung von Säureaniliden. In Gemeinschaft mit Hess habe ich dann späterhin auch die Einwirkung des Harnstoffchlorides auf Phenoläther eingehend studirt (Ann. Chem. Pharm. 244, 61) und aus unsern Versuchen ergab sich, dass diese noch leichter und glatter als die Kohlenwasserstoffe die Friedel-Crafts'sche Reaction eingehen. Es schien mir nun nicht ohne Interesse zu sein, auch einmal die Einwirkung einfacher Säurechloride wie Acetylchlorid, Benzoylchlorid u. s. w. auf Phenoläther zu untersuchen und ich habe mich in Gemeinschaft mit den HH. Maisch und Ehrhardt dieser Aufgabe unterzogen. Unsere Untersuchung gewann erhöhtes Interesse als sich zeigte, dass die Reaction unter Umständen einen bei Kohlenwasserstoffen noch nicht beobachteten Verlauf nehmen konnte, indem sie zur Bildung von aromatischen Derivaten aliphatischer ungesättigter Kohlenwasserstoffe führte. Ich lasse eine kurze Beschreibung besonders der in der letzten Richtung erzielten Resultate folgen, indem ich die eingehende Beschreibung der zahlreichen neu dargestellten Substanzen an a. O. später erfolgen lassen werde. — Die Ausführung der Reaction geschah in der bekannten Weise: Zu der Lösung des Phenoläthers und des

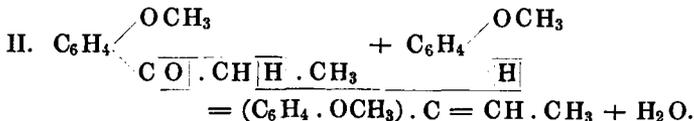
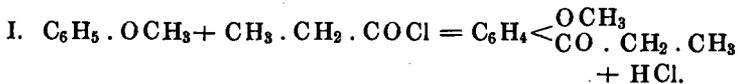
Säurechlorides in Schwefelkohlenstoff wurde allmählich fein gepulvertes Aluminiumchlorid zugefügt. Unter starker Salzsäureentwicklung bilden sich hierbei zwei Schichten, von denen die obere, aus Schwefelkohlenstoff bestehend, abgegossen wird, während man die untere meist tiefdunkel gefärbte, unter guter Kühlung mit Wasser zersetzt. Das gebildete Keton scheidet sich hierbei entweder in fester oder flüssiger Form ab. Im ersteren Falle reinigt man dasselbe durch Umkrystallisiren, während in letzterem Falle es sich empfiehlt, dasselbe der fractionirten Destillation zu unterwerfen, wonach die Ketone sofort erstarren. Wir haben auf diese Weise mit sehr guter Ausbeute dargestellt: Acetylanisol, Acetylphenetol, Benzoylanisol, Benzoylphenetol, die Acetyl- und Benzoylderivate der α - und β -Naphthylmethyl- und Aethyläther u. s. w. Alle diese Substanzen zeichnen sich ohne Ausnahme durch ihre grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Da sie sämmtlich in krystallographisch messbaren Individuen erhalten werden konnten, so sollen sie einer eingehenden Untersuchung unterworfen werden, um so eventuell Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Krystallform aufzudecken.

Wie zu erwarten, zeigen diese Körper alle Eigenschaften normaler Ketone. So reagiren sie mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin unter Bildung von gut krystallisirenden Oximen und Hydrazonen; sie lassen sich durch energische Oxydation in Carbonsäuren überführen u. s. w.

Anormaler Verlauf der Reaction.

Bei Gelegenheit dieser Untersuchungen haben wir auch Propionylchlorid auf Anisol und Phenetol einwirken lassen. Allein weder die Analysen der hierbei erhaltenen Substanzen stimmten auf die erwarteten Körper, noch reagirten letztere mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin, noch gaben sie bei der Oxydation Säuren.

Diese auffallenden Thatsachen finden ihre Erklärung darin, dass die Reaction in einer anormalen Weise verlaufen ist, indem nämlich auf das in erster Linie gebildete normale Keton noch ein zweites Molekül des Phenoläthers unter Wasseraustritt reagirt hat:



Es entstehen also keine Ketone, sondern die Aether des Dioxydiphenylpropylens. Der Methyläther krystallisirt aus Alkohol, in dem er ziemlich schwierig löslich ist, in seideglänzenden Blättern vom

Schmelzpunkte 100—101°, während der Aethyläther farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 76—77° bildet.

Die Analysen ergaben:

I. 0.1465 g des Methyläthers gaben 0.4330 g Kohlensäure und 0.0986 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_6H_4 \cdot OCH_3)_2 \cdot C = CH \cdot CH_3$		
C	80.31	80.6 pCt.
H	7.08	7.47 »

II. 0.1635 g des Aethyläthers gaben 0.4824 g Kohlensäure und 0.1129 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_6H_4 \cdot OC_2H_5)_2 \cdot C = CH \cdot CH_3$		
C	80.85	80.46 pCt.
H	7.8	7.67 »

Fernerhin wurden die Moleculargrößen dieser Substanzen nach der Raoult'schen Methode bestimmt. Die des Methyläthers wurde zu 233 und 242 gefunden, während obige Formel 254 verlangt. Der Aethyläther ergab statt des theoretischen Werthes 282 das Moleculargewicht zu 293 resp. 294. Als weiterer Beleg für die oben aufgestellten Constitutionsformeln möge das Verhalten jener Substanzen bei der Oxydation dienen. Erhitzt man dieselben in Eisessiglösung mit Chromsäure, so erhält man wie zu erwarten, die Aether des *p*-Dioxybenzophenons. So liefert der aus Anisol erhaltene Körper ein in prachtvollen Tafeln krystallisirendes Oxydationsproduct, welches sich sowohl durch den bei 144° liegenden Schmelzpunkt, sowie durch die Analyse als mit dem bereits bekannten Methyläther des *p*-Dioxybenzophenons identisch erweist.

0.2120 g Substanz gaben 0.5793 g Kohlensäure und 0.1128 g Wasser.

	Berechnet für $(C_6H_4 \cdot OCH_3)_2CO$	Gefunden
C	74.38	74.52 pCt.
H	5.78	5.91 »

Die Ketonnatur dieses Körpers wurde dadurch erwiesen, dass derselbe mit Hydroxylamin ein bei 132—133° schmelzendes Oxim bildete.

Das Oxydationsproduct der entsprechenden Aethylverbindung zeigte den Schmelzpunkt des Aethyläthers des *p*-Dioxybenzophenons, nämlich 131°. Auch die Analysenzahlen stimmten auf diese Formel:

0.1564 g Substanz gaben 0.4312 g Kohlensäure und 0.0982 Wasser.

	Ber. für $(C_6H_4 \cdot OC_2H_5)_2CO$	Gefunden
C	75.55	75.19 pCt.
H	6.66	6.97 »

Die Propylenverbindungen zeigen ein auffallendes Verhalten gegen Brom. Lässt man nämlich auf die trocknen Substanzen Bromdampf

einwirken, so nehmen dieselben eine prachtvoll violette Farbe an, welche an Schönheit den Anilinfarben nicht nachsteht. Allein nach kurzer Zeit, schon im Verlaufe einer halben Minute, verschwindet die Farbe und der ursprüngliche farblose Körper ist wieder vorhanden. Man kann mit diesem das gleiche Experiment mehrfach wiederholen, bis derselbe sich schliesslich verflüssigt, wonach er jene Farbreaction nicht mehr zeigt. Eine Erklärung, worauf diese auffallende Reaction beruht, vermag ich zur Zeit noch nicht zu geben.

Anders gestaltet sich das Verhalten gegen Brom, wenn man die Propylenverbindung gelöst anwendet. Lässt man z. B. zu der Eisessiglösung eine Lösung von Brom ebenfalls in Eisessig tropfen, so färbt sich erstere für einen Moment prächtigrothviolett, um aber sofort wieder farblos zu werden. Da bei der Reaction kein Bromwasserstoff entweicht, so findet hier eine Addition und nicht etwa eine Substitution statt. Der Punkt, wenn das Maximum von Brom addirt ist, lässt sich leicht daran erkennen, dass die rothe Farbe des Broms nicht mehr verschwindet. Eine quantitative Bestimmung ergab, dass in der That 2 Atome Brom addirt werden, wodurch die oben aufgestellte Formel eine weitere Bestätigung findet.

Die beim Propionylchlorid gemachten Beobachtungen legten die Frage nahe, ob nicht auch beim Acetylchlorid die Reaction zum Theil jenen anormalen Verlauf nehme. Ein Weg, diese ungesättigten Verbindungen von den normalen Ketonen zu trennen, bot sich in der Schwerlöslichkeit der ersteren in Alkohol. Es wurden deshalb die bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Anisol und Phenetol erhaltenen rohen Reactionsproducte mit ihrem mehrfachen Volumen Alkohol versetzt, wobei sich in der That, wenn auch nicht in so grossen Mengen wie oben beim Propionylchlorid, eine schwer lösliche Verbindung in glänzenden Blättern abschied. Gaben sich diese schon durch die charakteristische Reaction mit Bromdampf als die den oben beschriebenen Propylenverbindungen entsprechenden Glieder der Aethylenreihe zu erkennen, so wiesen sich dieselben ferner noch durch die Analysen als solche aus.

Der in kaltem Alkohol sehr schwer lösliche und in perlmutterglänzenden Blättern vom Schmelzpunkte 140° krystallisirende Methyläther gab bei der Analyse folgende Werthe:

0.1576 g Substanz gaben 0.4614 g Kohlensäure und 0.0934 g Wasser.

Ber. für $(C_6H_4 \cdot OCH_3)_2 \cdot C=CH_2$	Gefunden
C 80.00	79.84 pCt.
H 6.66	6.59 »

Der Aethyläther ist ebenfalls in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisirt in glänzenden Blättern, welche bei 142° schmelzen. Die Analyse ergab:

0.1566 g Substanz gaben 0.4618 g Kohlensäure und 0.1066 g Wasser.

Ber. für $(C_6H_4 \cdot OC_2H_5)_2 \cdot C=CH_2$		Gefunden
C	80.59	80.42 pCt.
H	7.46	7.46 »

Wie zu erwarten, wurden bei der Oxydation dieser beiden Aethylenverbindungen die gleichen Producte, wie oben bei den Propylenverbindungen, nämlich die Aether des *p*-Dioxybenzophenons erhalten.

Auch aus anderen Säurechloriden, wie Butyryl-, Isobutyrylchlorid etc. und Phenoläthern bilden sich analoge Substanzen. Wir haben dieselben bis jetzt jedoch noch nicht isolirt, sondern ihre Gegenwart nur durch die Bromreaction erkannt.

Es trat nun an uns die Frage heran, weshalb denn gerade bei Anwendung von Propionylchlorid die Reaction vorzugsweise den anormalen Verlauf nimmt, während die übrigen Säurechloride zum grössten Theile die normalen Ketone liefern. Nach unseren bisherigen, allerdings durchaus noch nicht abgeschlossenen Versuchen, scheint sich die Sache dadurch zu erklären, dass wegen der nahe bei einander liegenden Siedepunkte dem Propionylchlorid von seiner Darstellung her stets Phosphortrichlorid beigemischt ist, welches ja leicht die Veranlassung zu der in der zweiten Phase der Reaction stattfindenden Wasserabspaltung sein könnte. Wir haben aus diesem Grunde bei der Acetylierung von Anisol und Phenetol dem Reactionsgemisch absichtlich Phosphortrichlorid beigemischt und in der That die Aethylenverbindungen mit besserer Ausbeute erhalten, wenngleich bei weitem nicht so reichlich wie in der Propylreihe. Erst weitere Versuche müssen zeigen, ob unsere Erklärung richtig ist.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass auch in der Propylreihe jene Propylenverbindungen nicht ausschliesslich entstehen, sondern dass sich, wenn auch in geringer Menge, nebenher die normalen Ketone bilden. Dieselben finden sich in den letzten alkoholischen Mutterlaugen und können durch Verdunsten des Alkohols leicht schön krystallisirt erhalten werden.

Göttingen, Universitätslaboratorium.