

Einige Beobachtungen deuten darauf hin, daß die sauren Eigenschaften des Ozons zum Teil auch einem Zersetzungsprodukt zukommen, d. h. einer Substanz, welche zum Ozon nicht mehr in der einfachen Beziehung eines Hydrates steht, sondern ein Zersetzungsprodukt eines solchen Hydrates zu sein scheint. So behält die wäßrige Lösung des Ozons schwach saure Reaktion und schwach oxydierende Eigenschaften auch dann noch, wenn Ozon nicht mehr nachweisbar ist. Auch die Substanz, welche in den bei Zimmer-temperatur entstehenden Ammoniaknebeln enthalten ist, muß sich von einem derartigen Zersetzungsprodukt herleiten, da ja, wie oben bemerkt, das primäre Ozonderivat des Ammoniaks sich bereits unterhalb von 0° zersetzt.

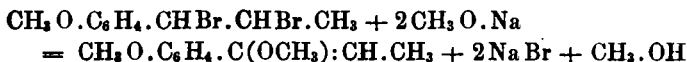
Mit den Einwirkungsprodukten des Ozons auf anorganische und organische Basen sind wir weiter beschäftigt.

### 727. J. Houben und Karl Führer: Über Alkyl-glykolchlorhydrinäther und ihre Umwandlungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1907.)

Wallach und Pond<sup>1)</sup> haben vor längerer Zeit interessante Beobachtungen mitgeteilt, die sie beim Studium der Einwirkung von Natriummethylat auf Bromadditionsprodukte aromatischer Propenylverbindungen machten. Sie fanden dabei, daß eines der beiden Bromatome zusammen mit einem Wasserstoffatom als Bromwasserstoff austritt, das andere dagegen sich gegen eine Methoxygruppe austauscht. So entsteht z. B. aus dem Anetholdibromid nach der Gleichung:



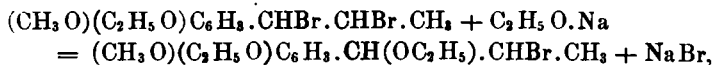
der Methyläther eines ungesättigten Alkohols. Als beachtenswerte Gesetzmäßigkeit ergab sich hierbei, daß immer das zum Methyl der Propenylgruppe  $\alpha$ -ständige — zum Aryl also in  $\beta$ -Stellung stehende — Bromatom als Bromwasserstoff entfernt, das zum Aryl  $\alpha$ -ständige indessen substituiert wird.

In gleicher Richtung bewegen sich Untersuchungen von Hell und Portmann<sup>2)</sup>, welche fanden, daß zuerst die Substitution des  $\alpha$ -stän-

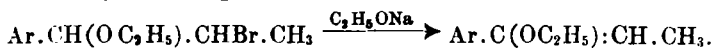
<sup>1)</sup> Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen vom 11. Mai 1895 (Mathem.-phys. Kl., S. 177). — Diese Berichte 28, 2714 [1895].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2088 [1895]; 29, 676 [1896].

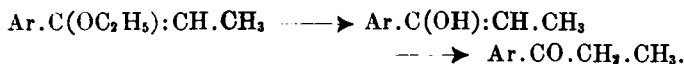
digen, dann die Eliminierung des  $\beta$ -ständigen Bromatoms vor sich geht, in Bestätigung der Erfahrung, daß ein Halogen in  $\beta$ -Stellung zum Kern durch Äthoxyl — Hell und Portmann arbeiteten mit Natriumäthylat — nicht ersetzt werden kann. Es gelang diesen Autoren auch, das Produkt der ersten Reaktionsphase zu isolieren und so aus dem Äthyläther des Isoeugenoldibromids zur entsprechenden Monobromäthoxyverbindung zu gelangen:



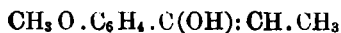
die nun bei erneuter Behandlung mit Natriumäthylat Bromwasserstoff unter Bildung eines ungesättigten Äthers verliert:



Solche ungesättigten Äther verseifen sich leicht — schon bei der Destillation mit Wasserdampf — zu den entsprechenden Alkoholen, die aber nach der Erlönmeyerschen Regel wenig beständig sind und sich in Ketone umlagern:



Da Bromäthoxyverbindungen obiger Art nichts anderes wie Äther von Glykolbromhydrinen vorstellen, müßten sie der Regel gehorchen, die Tiffeneau<sup>1)</sup> kürzlich für die Umwandlung substituierter Glykole und Halohydrine aufgestellt hat, die sich bekanntlich unter Verlust von Wasser bzw. Halogenwasserstoff in Aldehyde und Ketone verwandeln lassen. Der genannte Autor formuliert diese Regel dahin, daß in all denjenigen Fällen, in welchen das nach der Wasser- bzw. Halogenwasserstoffabspaltung verbleibende Hydroxyl an einem unmittelbar mit Phenyl verbundenen Kohlenstoffatom haften, der Phenylrest zur Bildung des Endproduktes eine Wanderung vollziehe, und zwar um so leichter, je mehr er durch Substituenten beschwert sei. Nun sind aber in den von Wallach und Pond, sowie Hell und seinen Schülern untersuchten Fällen die nach Tiffeneau Phenylwanderung veranlassenden Bedingungen vorhanden. Der z. B. aus Anetholdibromid hervorgehende ungesättigte Alkohol

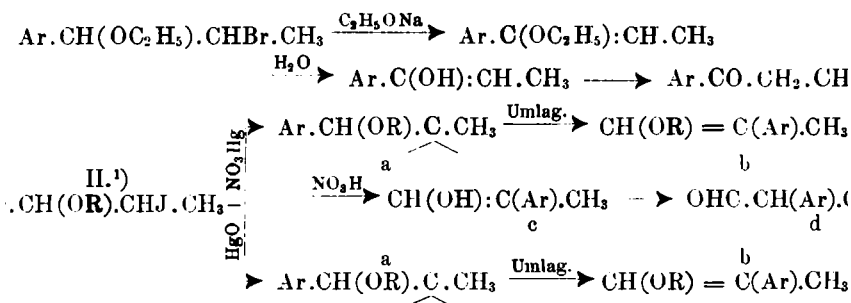


trägt ein Hydroxyl an dem mit Methoxyphenyl verbundenen Kohlenstoffatom, und in der Tat gibt Tiffeneau in einer neueren Arbeit<sup>2)</sup> an, daß sowohl das Jodhydrin der Formel  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CHJ}\cdot\text{CH}_3$  wie der zugehörige Äthyläther  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CHJ}\cdot\text{CH}_3$  bei der Behandlung ihrer ätherischen Lösung mit Silbernitratlösung in

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [8] 10, 145 [1907].

<sup>2)</sup> Compt. rend. 145, 595.

*p*-Methoxyhydratropaaldehyd übergangen, während die Einwirkung von Quecksilberoxyd auf die ätherische Lösung zu einem ungesättigten Äther der Formel  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  führe. Im folgenden sind die verschiedenen Übergänge der Halohydrinäther dargestellt:



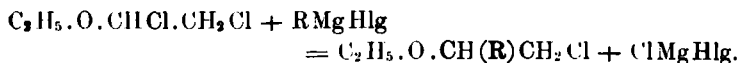
Man sieht daraus, daß die Einwirkung von Silbernitrat und Quecksilberoxyd zunächst gleichartig ist und zum Zwischenprodukt *b* führt. Beim Arbeiten mit Silbernitrat wird aber *b* durch die infolge der Jodsilberbildung entstehende Salpetersäure weiter verändert, indem zunächst Verseifung des Äthers, dann Wasserstoffverschiebung und Aldehydbildung eintritt, wie die Erlenmeyersche Regel voraussehen läßt.

Es fragt sich nun, warum bei Anwendung von Natriumäthylat zur Halogenwasserstoffabspaltung ein so völlig anderer Vorgang sich vollzieht als bei der Einwirkung von Silbernitrat und Quecksilberoxyd. Hier können zunächst drei Punkte in Betracht kommen: 1. Die Verschiedenheit der Reaktion ist nur in den chemischen Eigenschaften der zur Halogenwasserstoffabspaltung benutzten Mittel begründet; 2. sie liegt an der Wirkungsweise der in jedem Falle benutzten Lösungsmittel; 3. sie ist durch den Umstand bedingt, daß einmal die Brom-, das andere Mal die Jodverbindung zur Anwendung kam.

Zur Untersuchung dieser Frage und vor allem auch derjenigen, ob den von Tiffeneau beobachteten Erscheinungen wirklich »Phenylwanderung« zugrunde liegt, haben wir uns um einen gangbaren Weg zur Darstellung einer Anzahl der einfachsten Halogenhydrinäther bemüht. Wir glaubten, die Äther vor den freien Halohydrinen bevorzugen zu sollen, weil bei ihnen eine Mitwirkung von Hydroxylwasserstoff bei der Halogenwasserstoffabspaltung ausgeschlossen war. Für die Gewinnung der Halohydrinäther zeigte sich eine einfache und bequeme Reaktion geeignet, die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf *asymm.* Dichloräther. Dabei wird das *a*-ständige

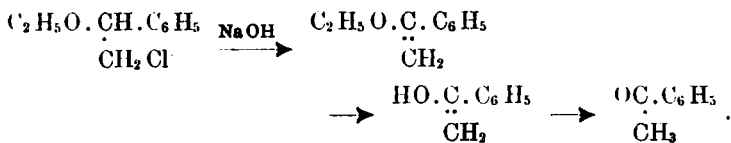
<sup>1)</sup> Vergl. Tiffeneau, l. c.

Chloratom durch Alkyl oder Aryl substituiert, je nach der Wahl der Magnesiumverbindung, das  $\beta$ -ständige bleibt unangegriffen:



Eine ganze Reihe von Halohydrinäthern läßt sich so ziemlich glatt gewinnen, naturgemäß aber nur die Chlorverbindungen. Da aber diese beim Kochen mit alkoholischer Jodnatriumlösung das Chloratom gegen Jod austauschen, ist damit zugleich ein Weg zur Gewinnung der Jodhydrinäther gefunden.

Zunächst untersuchten wir nun das Verhalten der chlorierten Äther gegenüber den Alkalien, und da zeigte es sich, daß hier bereits der Einfluß des in den *asymm.* Dichloräther eingeführten Restes deutlich in die Erscheinung tritt. War dieser Rest eine Phenyl- oder Naphthylgruppe, so genügte mehrstündiges Kochen des Äthers mit Alkalilauge, um in fast quantitativer Ausbeute Ketone entstehen zu lassen, z. B. aus dem Phenylglykolchlorhydrinäther Acetophenon, aus dem Naphthylderivat Naphthylmethylketon, und diese Methode mag in manchen Fällen direkt zur Darstellung von Methylketonen zu empfehlen sein. Der Vorgang ist offenbar der folgende:



Bestand dagegen der eingeführte Rest aus einem aliphatischen Alkyl oder aus einem Benzyl, so gelang es bis jetzt in keinem Falle, ein Keton zu erhalten. Vielmehr zeigte sich das Chloratom sehr viel fester gebunden als beim Phenyl- und Naphthylderivat. Es scheint also, als wenn ein Aryl unmittelbar — nicht erst durch Vermittlung einer Kohlenstoffkette — gebunden sein müßte, um die Bildung des Ketons zu ermöglichen. Das erinnert an den Befund Tiffeneaus<sup>1)</sup>, wonach das Hydroxyl tragende Kohlenstoffatom unmittelbar mit einem Phenylrest verbunden sein muß, falls »Wanderung des Phenyls« eintreten soll. In unserem Falle aber läßt sich die Ketonbildung bequem ohne Annahme einer Wanderung erklären, ja eine Wanderung ist kaum denkbar. Somit bleibt hier nur der spezifische Einfluß des Phenyls oder Naphthyls zu ergründen, der den Unterschied in der Leichtigkeit der Ketonbildung hervorruft, und der verschwindet, sobald das Aryl durch  $\text{CH}_3$  von dem Chlorhydrinätherrest getrennt ist. Er

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [8] 10, 322 [1907].

dürfte in nahem Zusammenhange mit der von Tiffeneau beobachteten Wanderung stehen.

### Experimentelles.

Äthyl-glykolchlorhydrinäther,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

Dieser Äther ist bereits bekannt und aus *asymm.* Dichloräther und Zinkäthyl von A. Lieben dargestellt worden<sup>1)</sup>. Weit bequemer bedient man sich an Stelle des Zinkäthyls des Äthylmagnesiumbromids.

24 g Magnesiumspäne wurden in 450 ccm absolutem Äther mit 120 g Bromäthyl zur Reaktion gebracht und unter Eiskühlung 100 g *asymm.* Dichloräther langsam zugetropft. Die Einwirkung erfolgt unter Zischen und Knattern. Schließlich erwärmt man einige Zeit zum Sieden, läßt ca. 12 Stunden stehen und zersetzt mit Eis und Salzsäure. Die ätherische Schicht schüttelt man zur Entfernung unangegriffenen Dichloräthers mit 20-proz. Natronlauge, trocknet sie dann über Natriumsulfat, konzentriert und fraktioniert. Unter gewöhnlichem Druck geht die Hauptmenge des Reaktionsprodukts — ca. 70 g — als farbloses, scharf riechendes Öl bei 142—145° über (782 mm). Um die Verbindung analysenrein zu erhalten, ist aber gewöhnlich noch mehrmalige Destillation am Platze. Das reine Präparat darf mit verdünntem alkoholischem Silbernitrat weder in der Kälte noch in der Wärme Chlorsilber erzeugen. Es siedet unter 760 mm Druck bei 140—142°.

0.1109 g Sbst.: 0.2136 g  $\text{CO}_2$ , 0.0930 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0967 g Sbst.: 0.1861 g  $\text{CO}_2$ , 0.0810 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1173 g Sbst.: 0.1221 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1603 g Sbst.: 0.1668 g  $\text{AgCl}$ .

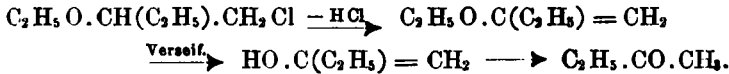
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCl}$ . Ber. C 52.73, H 9.59, Cl 25.96.  
Gef. » 52.60, 52.56, » 9.38, 9.37. » 25.74, 25.73.

Außer dem Chlorhydrinäther erhält man bei der Destillation beträchtliche Nachläufe, die in 3 Fraktionen aufgefangen wurden, vom Sdp. 142—147°, 148—151° und 156—160°. Die Chlorbestimmungen ergaben indessen nur für die letzte Fraktion einen wesentlichen Unterschied in der Zusammensetzung gegenüber dem Hauptprodukt, nämlich 26.30 (I), 26.51 (II) und 24.71 % Cl (III). Vermutlich enthielt Fraktion III Chloracetal (Sdp. 157°; Chlorgehalt 23.24 %), das durch Einwirkung von Brommagnesiumäthylat auf Dichloräther entstanden sein könnte. Das Äthylat bildet sich bekanntlich leicht aus Äthylmagnesiumbromid und dem Sauerstoff der Luft.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **123**, 130; **133**, 287; **146**, 188. Vergl. diese Berichte **28**, 3111 [1895].

**Einwirkung von Alkali auf Äthyl-glykolchlorhydrinäther.**

Der Äther wurde 15 Stunden lang mit der 6-fach molekularen Menge Ätznatron in 20-proz. methylalkoholischer Lösung gekocht, um eine Verseifung und Umwandlung in folgendem Sinne zu erzielen:



Doch wurde fast die ganze Menge des angewandten Chlorhydrinäthers zurückgewonnen. Allerdings war der Chlorgehalt etwas zurückgegangen:

0.2128 g Sbst.: 0.1943 g AgCl.

Ber. Cl 25.96. Gef. Cl 22.58.

Methyläthylketon aber ließ sich nicht nachweisen, trotzdem die Verbindung tagelang mit Bisulfidlauge stehen blieb. Jedenfalls ist also hier die Salzsäureabspaltung sehr viel schwieriger als bei dem unten beschriebenen Phenylglykolchlorhydrinäther und dem  $\alpha$ -Naphthyl-derivat und dementsprechend auch die Bildung von Keton. Entsprechende Versuche mit dem jodierten Äther werden zeigen, ob hier die Ketonbildung leichter von statten geht. \*

Isobutyl-glykolchlorhydrinäther,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , wurde analog dem vorhergehenden Äther aus 70 g Isobutylbromid, 12 g Magnesium, 70 g Dichloräther mittels 350 ccm Äther dargestellt und so 50 g Rohäther vom Sdp. 60—61° bei 8 mm Druck gewonnen. Er stellt eine farblose, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit vor. Ob schon wahrscheinlich fast rein, wurde der Äther vor der Analyse noch mehrmals destilliert. Der Siedepunkt änderte sich dabei nicht.

0.2005 g Sbst.: 0.4300 g  $\text{CO}_2$ , 0.1830 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2300 g Sbst.; 0.2020 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OCl}$ . Ber. C 58.33, H 10.41, Cl 21.54.

Gef. » 58.49, » 10.21, » 21.72.

Isoamyl-glykolchlorhydrinäther,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ .

Angewandt wurden 100 g Isoamylbromid, 16 g Magnesium, 80 g Dichloräther und 350 ccm Äther. Der Chlorhydrinäther wurde in einer Menge von 75 g gewonnen. Er stellt eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 77—78° bei 9 mm Druck dar.

0.1352 g Sbst.: 0.2983 g  $\text{CO}_2$ , 0.1283 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1493 g Sbst.: 0.1207 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OCl}$ . Ber. C 60.47, H 10.72, Cl 19.85.

Gef. » 60.17, » 10.62, » 19.99.

## Einwirkung von Alkali.

Der Chlorhydrinäther wurde 12 Stunden mit der 6-fach molekularen Menge 20-proz. methylalkoholischer Natronlauge am Rückflußkühler gekocht. Es war aber weder Chlorabspaltung noch Ketonbildung nachzuweisen. Bei einem zweiten Versuch wurden 20 g Chlorhydrinäther mit einer Lösung von 20 g Natronlauge in 20 ccm Wasser und 60 g Holzgeist 10 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Dabei wurde ein Produkt gewonnen, dessen Chlorgehalt allerdings beträchtlich abgenommen hatte.

0.1945 g Sbst.: 0.0780 g AgCl. — 0.1123 g Sbst.: 0.0444 g AgCl.

$C_9H_{19}OCl$ . Ber. Cl 19.85. Gef. Cl 9.92, 9.78.

Aber auch hier suchte man vergeblich nach einem Keton, und der Versuch zeigt mit Sicherheit, daß eine Ketonbildung, wenn überhaupt möglich, so doch viel schwieriger von statten geht, als beim Phenyl- und Naphthylglykolchlorhydrinäther.

Phenyl-glykolchlorhydrinäther,  $CH_2Cl.CH(C_6H_5).OC_2H_5$ .

Aus 150 g Brombenzol, 20 g Magnesium und 115 g Dichloräther (ca. 600 ccm Äther als Lösungsmittel) wurden 97 g Phenylglykolchlorhydrinäther gewonnen. Die analysenreine Verbindung stellt eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 107—108° bei 9 mm Druck dar. Wie oben beim Äthylglykolderivat angegeben, befreit man die Chlorhydrinäther von etwa beigemengtem Dichloräther durch Schütteln mit Natronlauge. Bei der vorliegenden Verbindung muß dies jedoch mit Vorsicht ausgeführt werden, da sie leichter als die beschriebenen Äther von Alkali angegriffen wird.

0.1612 g Sbst.: 0.3882 g  $CO_2$ , 0.1024 g  $H_2O$ . — 0.2214 g Sbst.: 0.1702 g AgCl.

$C_{10}H_{13}OCl$ . Ber. C 65.02, H 7.10, Cl 19.21.

Gef. » 64.83, » 7.11, » 19.01.

## Einwirkung von Alkali.

15 g des Chlorhydrinäthers wurden mit 60 g 20-prozentiger methylalkoholischer Natronlauge 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht, sodann mit verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung angesäuert und mit Wasserdampf ausgeblasen, das Destillat gründlich ausgeäthert und die Auszüge getrocknet und konzentriert. Bei der Destillation wurden über 7 g eines farblosen Öls vom charakteristischen Geruch des Acetophenons und vom Sdp. 202—205° erhalten. Anscheinend entsteht das Keton fast in quantitativer Menge. Es geht aber bei der Isolierung ein Teil verloren.

Zur objektiven Charakterisierung des Ketons wurde ein Teil desselben mit der gleichen Gewichtsmenge Phenylhydrazin versetzt. Das Gemisch erstarrte bald zu einem gelblichen Kuchen, der sich bei der

Krystallisation aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 105—106° verwandelte. Dies ist der Schmelzpunkt des Acetophenon-phenylhydrazons.

Um den Phenylglykolchlorhydrinäther in Acetophenon überzuführen, braucht man ihn nicht vorher rein darzustellen. Das zeigt folgender Versuch:

Aus 100 g Brombenzol, 15.6 g Magnesium und 92 g Dichloräther wurde eine Lösung von Chlorhydrinäther hergestellt, mit Eis und verdünnter Salzsäure zersetzt, ausgeäthert und die ätherische Lösung auf 600 ccm gebracht. 150 ccm dieser Lösung wurden konzentriert und mit 150 ccm 20-prozentiger methylalkoholischer Natronlauge gekocht (4 Stunden am Rückflußkühler), sodann mit verdünnter Salzsäure versetzt, gründlich ausgeäthert, getrocknet und destilliert. Es wurden 12 g Acetophenon vom Sdp. 200—207° erhalten. Das entspricht 64 % der theoretischen Ausbeute. Da nun leicht ca.  $\frac{1}{2}$  des Brombenzols nicht in Phenylmagnesiumbromid verwandelt wird, so hat es den Anschein, als sei die Menge des Brombenzols, die wirklich die Grignardsche Reaktion einging, quantitativ in Acetophenon übergeführt worden.

#### Einwirkung von Jodnatriumlösung auf Phenyl-glykolchlorhydrinäther.

10 g Chlorhydrinäther wurden mit einer Lösung von 10 g Jodnatrium in 50 ccm Alkohol am Rückflußkühler gekocht. Nach zwei Stunden wurden abermals 10 g Jodnatrium zugegeben, (die beim Erwärmen sich glatt lösten) und weitere 2 Stunden gekocht, dann der Alkohol auf dem Wasserbade zum größten Teile verdampft, Wasser zugegeben, ausgeäthert, getrocknet und konzentriert. Die Destillation ergab ein dunkelrotes Öl vom Sdp. 108—120° bei 15 mm Druck. Schütteln mit Quecksilber verwandelte es in schwach gelbes Öl. Die Halogenbestimmung zeigte, daß das Chlor größtenteils durch Jod substituiert worden war.

0.2023 g Sbst.: 0.1511 g Halogensilber.

$C_{10}H_{12}OCl$ . Ber. Cl 19.21.

$C_{10}H_{12}OJ$ . » J 45.99.

Gef. Hal. 40.37.

Es wurde daher versucht, den Jodhydrinäther nach abermaliger Darstellung in größerer Menge durch wiederholte Fraktionierung im Vakuum zu isolieren. Dies gelang aber nicht. Es wurde zwar eine Hauptfraktion vom Sdp. 110—111° bei 9.5 mm Druck erhalten, die Halogenbestimmung ergab indessen wieder einen ähnlichen Wert wie vorher.

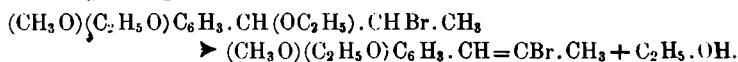
0.2406 g Sbst.: 0.1813 g Halogensilber = 40.73 % J.



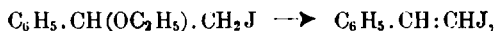
Unter gewöhnlichem Druck ging die Verbindung bei 226° als dunkelrotes Öl über und besaß dann einen Halogengehalt von 39.87% (als Jod berechnet.)

Wahrscheinlich besitzt der Jodhydrinäther einen nur wenig höheren Siedepunkt als das Chlorderivat. Soviel läßt sich aus dem Beobachteten wohl entnehmen. In diesem Falle aber muß es natürlich unmöglich sein, durch Destillation den jodierten Äther von den letzten Resten Chlorhydrinäther zu befreien.

Sehr überraschend war für uns die Tatsache, daß der Jodhydrinäther sich unter gewöhnlichem Druck im wesentlichen unzersetzt destillieren läßt. Hell und Portmann<sup>1)</sup> fanden, daß der Bromhydrinäther aus Isoeugenoläthyläther schon bei der Destillation im Vakuum (15 mm) Alkohol abspaltet und in eine ungesättigte Bromverbindung übergeht:



Danach erwarteten wir von unserem Jodhydrinäther etwas Ähnliches:

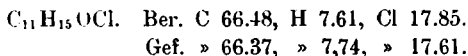


und hofften, einen bequemen Weg zur Darstellung der  $\omega$ -Halogenstyrole zu finden. Wie sich aus dem Mitgeteilten ergibt, gelang uns dies nicht.

Benzyl-glykolchlorhydrinäther,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ .

Aus 100 g Benzylchlorid, 19 g Magnesium, 75 g Dichloräther, in 400 ccm Äther zur Reaktion gebracht, wurden 54 g des Chlorhydrinäthers gewonnen. Die angenehm riechende, farblose Flüssigkeit besitzt den Sdp. 125—126° bei 9.5 mm Druck.

0.2075 g Sbst.: 0.5050 g  $\text{CO}_2$ , 0.1435 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1864 g Sbst.: 0.1328 g AgCl.



#### Einwirkung von Alkali.

15 g des Chlorhydrinäthers wurden 8 Stunden mit 20-prozentiger methylalkoholischer Natronlauge gekocht. Fast die ganze Menge des Chlorhydrinäthers wurde zurückgewonnen. Der zurückgewonnene Äther zeigte den Sdp. 127—129° bei 11 mm Druck. Sein Chlorgehalt war nur wenig zurückgegangen.

0.1727 g Sbst.: 0.1060 g AgCl.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 678 [1896].

Der Äther ist also von einer ähnlichen Beständigkeit wie der Äthylglykolchlorhydrinäther gegenüber dem Alkali und weicht hierin wesentlich von dem Phenylderivat ab. Auch ein längeres Sieden am Rückflußkühler läßt ihn der Hauptsache nach unzersetzt. Es tritt nur Dunkelfärbung, starker Geruch nach Acetaldehyd und Bildung von Wassertropfen ein. Wenigstens wurden aus 34 g Benzylglykolchlorhydrinäther nach  $\frac{3}{4}$ -stündigem Kochen etwa 27 g unveränderten Äthers vom Sdp. 135° (18 mm) zurückerhalten.

$\alpha$ -Naphthyl-glykolchlorhydrinäther,  
 $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_7).\text{OC}_2\text{H}_5$ .

Zur Darstellung des Äthers dienten uns 150 g  $\alpha$ -Bromnaphthalin, 18 g Magnesium, 90 g Dichloräther und 500 ccm Äther. Er wurde in einer Menge von 74 g und vom Sdp. 178—179° bei 9 mm Druck gewonnen, stellt eine gelbliche Flüssigkeit vor und riecht nur schwach.

0.1383 g Sbst.: 0.3636 g  $\text{CO}_2$ , 0.0791 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1645 g Sbst.: 0.0996 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{OCl}$ . Ber. C 71.62, H 6.44, Cl. 15.11.  
 Gef. > 71.70, > 6.40, > 14.97.

Einwirkung von Alkali.

Der Äther verhält sich ganz ähnlich dem phenylierten Derivat und geht beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge leicht und glatt in  $\alpha$ -Naphthyl-methyl-*keton* über.

18 g  $\alpha$ -Naphthylglykolchlorhydrinäther wurden mit alkoholischer Kalilauge von ca. 20% 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann wurde angesäuert, der Alkohol verjagt und ausgeäthert. Es wurden ca. 12 g einer farblosen, unter 14.5 mm Druck bei 167—173° übergehenden Flüssigkeit gewonnen.

Zur Charakterisierung wurde sie mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt und über 15 g eines bei 117—118° schmelzenden Pikrats gewonnen. Rousset<sup>1)</sup> gibt den Schmp. 116° an. (Die Substanz scheint übrigens einen doppelten Schmelzpunkt zu besitzen.) Das Pikrat krystallisierte aus Weingeist in bräunlichen Nadeln.

Das entstandene Produkt war demnach  $\alpha$ -Naphthylmethylketon, für welches der Sdp. 166—167° (12 mm) angegeben ist. Eine qualitative Chlorbestimmung ergab, daß die Substanz völlig chlorfrei war. Also verläuft auch beim Naphthylglykolchlorhydrinäther die Reaktion im gleichen Sinne wie beim Phenylderivat.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. [3] 15, 59.

Wir setzen diese Versuche nach verschiedenen, in der Einleitung zum Teil schon angedeuteten Richtungen fort und denken, bei der Beschreibung der weiteren von uns gewonnenen Resultate auf ihre Deutung eingehender zurückzukommen.

**728. Emil Fischer: Über optisch-aktives Trimethyl- $\alpha$ -propiobetain ( $\alpha$ -Homobetain).**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1907.)

Um neues Material zur Beurteilung der »Waldenschen Umkehrung« zu gewinnen <sup>1)</sup>, habe ich außer anderen Verwandlungen der aktiven  $\alpha$ -Halogenfettsäuren bezw. der Ester ihre Vereinigung mit Trimethylamin untersucht. Nach den grundlegenden Beobachtungen von A. W. Hofmann <sup>2)</sup> über die Wechselwirkung von Triäthylamin und Chloressigsäureäthylester findet zuerst eine Vereinigung beider Stoffe zu einem quaternären Ammoniumkörper statt. Aber dieser verwandelt sich, sobald das Halogen durch Silberoxyd entfernt wird, unter Verlust von Alkohol in den ersten Repräsentanten der Betaine. Direkter entstehen solche Körper durch Vereinigung von tertiären Aminen mit Halogenfettsäuren, wie O. Liebreich <sup>3)</sup> durch die Bildung von gewöhnlichem Betain aus Chloressigsäure und Trimethylamin zeigte. Die Hofmanusche Methode wurde von J. W. Brühl <sup>4)</sup> auf den inaktiven  $\alpha$ -Chlorpropionsäureester übertragen und so ein Betain  $\text{CH}_3\text{.CH} \begin{array}{l} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{array} \text{---} \text{---CO} \begin{array}{l} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{array}$  gewonnen, dem er in Anlehnung an die von P. Griess <sup>5)</sup> vorgeschlagene Nomenklatur der aromatischen Betaine den Namen Trimethyl- $\alpha$ -propiobetain gab.

Die optisch aktive und zwar linksdrehende Form dieses Körpers habe ich in befriedigender Ausbeute und anscheinend reinem Zustande auf zwei Wegen erhalten; erstens durch direkte Vereinigung von Trimethylamin mit *d*- $\alpha$ -Brompropionsäure in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und zweitens durch Einwirkung von Jodmethyl auf die alkalische Lösung des *d*-Alanins nach dem Verfahren,

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **40**, 489 [1907]. <sup>2)</sup> Jahresber. f. Chem. **1862**, 333.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **2**, 13 und 167 [1869]; ferner **3**, 161 [1870]. Vergl. Scheibler, diese Berichte **3**, 155 [1870].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **8**, 479 [1875] und **9**, 34 [1876].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **6**, 585 [1873].