

holt, ohne daß das gewünschte Ziel erreicht wurde; ich verwandte 21 g Benzil, 6 g Harnstoff, 50 g Eisessig. Kochdauer  $2\frac{1}{2}$  Stunden. Erhalten wurden 4.3 g Diphenylacetylendiurein und etwa 0.5 g Lophin.

Auch der zweite mögliche Weg, nämlich über das Glykol das Oxyd zu erhalten, versagte vollkommen. Als Hauptprodukt der Oxydation von Diphenylglyoxalon mit Kaliumpermanganat in wäßriger Acetonlösung wurde Dibenzoylharnstoff gewonnen. Neben ihm hat sich allerdings auch das gesuchte 4.5-Glykol gebildet, hat sich aber, wie in mühsamer Untersuchung gezeigt werden konnte, bei den Versuchsbedingungen unter Abspaltung einer Hydroxylgruppe mit dem Wasserstoffatome der benachbarten Imidogruppe zu Derivaten einer der bisher bekannten isomeren Glyoxalonreihe umgesetzt, über die in diesem Rahmen nicht berichtet werden soll.

Interessant sind die zutage tretenden sterischen Einflüsse. Während in dem eben besprochenen Falle die Wasserabspaltung nach der Imidgruppe hin erfolgt, spaltet sich beim Monomethylderivate Wasser aus den zwei Glykol-Hydroxylgruppen ab, trotzdem auch hier noch ein geeignetes Imidwasserstoffatom vorhanden ist. Zweifellos hat die eine Methylgruppe eine Hinneigung der benachbarten Hydroxylgruppe zur anderen Hydroxylgruppe bewirkt, die sich in der erleichterten Oxydbildung kundgibt. Diese sterischen Einflüsse stehen im Einklange mit den bei der Acetylierung der Acetylendiureine<sup>1)</sup> beobachteten Erscheinungen.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

---

#### 34. Paul Hoering: Bemerkung zur Abhandlung von J. Houben und Karl Führer: Über Alkyl-glykolchlorhydrin-äther und ihre Umwandlungen<sup>2)</sup>.

[Aus Dr. P. Hoerings Privatlaboratorium Berlin.]

(Eingegangen am 10. Januar 1908.)

Die HHrn. J. Houben und Karl Führer stellen sich die Aufgabe, die Frage zu prüfen, warum bei der Anwendung von Natrium-äthylat zur Halogenwasserstoffabspaltung aus den Halogenhydrinäthern des Glykols ein so vollständig anderer Vorgang sich vollzieht, als bei der Einwirkung von Silbernitrat und Quecksilberoxyd. Sie schöpfen ihre Anregung aus einer der jüngsten Publikationen von Tiffeneau.

<sup>1)</sup> H. Biltz, diese Berichte **40**, 4806 [1907].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 4990 [1907].

Dieser beobachtete eine eigentümliche Wanderung des Phenylrestes bei der Einwirkung dieser Reagenzien auf das vom Anethol sich ableitende Jodhydrin und den entsprechenden Jodhydrinäther, die nach den schon längere Zeit zurückliegenden ersten Beobachtungen von Wallach und Pond, sowie von Hell und Portmann bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf die entsprechenden Bromhydrinäther nicht stattfindet.

Alles, was zwischen diesen Arbeiten liegt, scheinen die Autoren ganz übersehen zu haben; sie müßten sonst wissen, daß die Frage, wie Natriumäthylat auf die Dihalogenide von Propenylphenoläthern und deren Derivate, und damit auch auf die von ihnen sich ableitenden Halohydrinäther einwirkt, nahezu restlos gelöst ist. Im Anschluß an die eingehenden Untersuchungen von Hell und seinen Schülern, sowie von Pond und seinen Mitarbeitern ist diese Frage von mir erschöpfend behandelt worden. Es kann hier nur auf die betreffenden Publikationen hingewiesen werden<sup>1)</sup>.

Die Autoren haben zur Gewinnung des Ausgangsmaterials für ihre Untersuchungen eine neue, interessante Methode angewandt. Um so wünschenswerter wäre bei Anlage und Ausführung ihres Arbeitsplans eine eingehende Berücksichtigung unserer bisherigen Erfahrungen auf diesem Gebiete gewesen. Diese ist aber an verschiedenen Stellen der Arbeit zu vermissen.

Für ihre Untersuchungen über die Einwirkung von Natriumäthylat glaubten die Autoren »die Äther vor den freien Halohydrinen bevorzugen zu sollen, weil bei ihnen die Mitwirkung von Hydroxylwasserstoff bei der Halogenwasserstoffabspaltung ausgeschlossen war«<sup>2)</sup>. Aus solchen Halohydrinen entstehen bei der Einwirkung von Alkali, wie ungefähr gleichzeitig unabhängig von einander und auf verschiedenen Wegen Tiffeneau, Klages und ich gefunden haben, Oxyde, die sich durch ihre Fähigkeit zur molekularen Umlagerung in Aldehyde und Ketone auszeichnen<sup>3)</sup>.

Daß der von den Autoren dargestellte Jodhydrinäther des Phenylglykols so viel beständiger als der entsprechende, vom Methyläther des Isoeugenols sich ableitende Bromhydrinäther ist<sup>4)</sup>, läßt sich einfach auf die schon von Hell festgestellte Tatsache zurückführen, daß Verbindungen mit einfachem Phenylkern viel weniger reaktionsfähig sind.

---

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **40**, 2174 [1907]; daselbst ist auf die früheren Arbeiten hingewiesen, in denen auch die vorhergehende Literatur eingehend berücksichtigt ist.

<sup>2)</sup> l. c. 4992.    <sup>3)</sup> Vergl. diese Berichte **38**, 3477 [1905].

<sup>4)</sup> l. c. 4998.

Nach Seite 4995 wollen die Autoren durch Erhitzen der Glykolphorhydrinäther mit Ätznatron die Verseifung und Umwandlung derselben in die Ketone erzielen. Es ist ihnen demnach wohl unbewußt geblieben, daß die als Zwischenprodukte auftretenden ungesättigten Äther  $\text{Alk.O.C(R):CH}_2$  gegen Alkali durchaus beständig sind, und ihre Verseifung erst bei der, wenn auch nur spureweisen Einwirkung von Säure erfolgt<sup>1)</sup>.

Es sei noch bemerkt, daß zur Feststellung der obwaltenden Verhältnisse es auch in den Fällen, wo sich nach mehrstündiger Einwirkung des alkoholischen Kalis nur eine geringe Abspaltung von Halogen merkbar machte, wünschenswert gewesen wäre, die Erscheinung und die entstehenden Produkte genau zu verfolgen: Unter geeigneten Bedingungen ist es, wie ich verschiedentlich gezeigt habe, doch möglich, die in analogen Fällen auftretende Reaktion zu erzielen. Ich erinnere nur daran, daß es mir beim Dibromid des Propenylbenzols, das sich nach Hell gegen alkoholisches Kali sehr widerstandsfähig erwiesen hatte, gelungen ist<sup>2)</sup>, durch Einwirkung von Natriumacetat zuerst das  $\alpha$ -Bromatom zu ersetzen und dann aus diesem Acetat des Bromhydrins das zweite Bromatom mittels Alkali sehr leicht unter Bildung des entsprechenden Oxyds abzuspalten<sup>3)</sup>. Mit Hilfe dieses Verfahrens ist es vor kurzem auch Tiffeneau und Daufresne<sup>4)</sup> gelungen, das sehr beständige, im Vakuum unzersetzt destillierbare Estragol- und Safroldibromid in sehr interessanter Weise umzusetzen.

Ich bemerke schließlich, daß nach Versuchen, die schon vor einiger Zeit gemeinsam mit Hrn. Dr. Baum ausgeführt wurden und demnächst mit einigen anderen Beobachtungen hier mitgeteilt werden sollen, das Mentholnatrium ein sehr geeignetes Reagens ist, um an Stelle von Natriumäthylat auch bei den sehr reaktionsfähigen Dibromiden glatt Bromwasserstoffabspaltungen ohne jede Substitution zu bewirken.

---

<sup>1)</sup> Vergl. Hell und Holländer, diese Berichte **29**, 684 [1896].

<sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte **38**, 3471 [1905].

<sup>3)</sup> Vergl. auch diese Berichte **40**, 1098 [1907].

<sup>4)</sup> Compt. rend. **144**, 924 [1907].