

Reaktionen des Ketens beschrieben. Wir wollen durchaus nicht das Recht der HHrn. Staudinger und Klever bestreiten, nachdem wir dies alles publiziert hatten (»Anfang Wintersemester 1907«!)<sup>1)</sup> eine Wiederholung unserer Versuche vorzunehmen, und wir freuen uns, daß sie alle unsere Angaben so weitgehend bestätigt haben.

Zum Schlusse möchten wir hervorheben, daß es nicht unsere Absicht gewesen ist, in das allgemeine Gebiet der Ketene einzudringen. Wir sind jedoch durch reinen Zufall auf die Entdeckung des einfachen Ketens gestoßen, und wir glauben schon genügend gezeigt zu haben, daß uns die Priorität dieser Entdeckung gebührt. Infolgedessen beabsichtigen wir die Untersuchung dieses von uns entdeckten Körpers fortzusetzen; immerhin haben wir nichts dagegen, wenn die HHrn. Staudinger und Klever Ketene nach ihren eigenen Verfahren darstellen und beobachten.

University College, London.

## 192. J. Houben: Über die Einwirkung von Alkalien auf Alkylglykolhalohydrinäther.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. März 1908.)

Die kürzlich von Hrn. Hoering<sup>2)</sup> geäußerten Vorwürfe, Houben und Führer<sup>3)</sup> hätten in ihrer Mitteilung über Alkylglykolchlorhydrinäther und ihre Umwandlungen seine Arbeiten »eingehend« und »an verschiedenen Stellen« berücksichtigen müssen, muß ich zurückweisen.

Sämtliche Hoeringschen Arbeiten sind mir bei Abfassung der genannten Mitteilung wohlbekannt gewesen. Aber weder hat Hr. Hoering die von uns dargestellten neuen Chlorhydrinäther in Händen gehabt, noch waren die von ihm bezüglich ihres Verhaltens zu Alkalien studierten Bromhydrinäther —  $\alpha$ -Äthoxy- $\beta$ -bromdihydroisosafröl und dessen Bromderivat, Oxalkylverbindungen des Dibromisosafröls und endlich der Äthoxybrompiperonylpropionsäureester — ihrer komplizierteren Struktur nach für unsere Untersuchung geeignet, die an einer Reihe möglichst einfacher Halohydrinäther vorgenommen werden sollte.

Hr. Hoering behauptet ferner, die Frage, wie Natriumäthylat auf Dihalogenide von Propenylphenoläthern und deren Derivate einwirkt, sei »nahezu restlos« gelöst. Abgesehen von der Anfechtbarkeit

<sup>1)</sup> Staudinger und Klever, loc. cit. S. 595.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 173 [1908].    <sup>3)</sup> Diese Berichte **40**, 4990 [1907].

dieser Ansicht und der Dehbarkeit des Begriffs »nahezu« handelte es sich in unserer Studie um eine Vergleichung einzelner Chlorhydrinäther mit einander bezüglich der Reaktivität ihres Chloratoms unter dem Einflusse verschiedener Radikale. Die »erschöpfende Behandlung« des Gegenstandes durch Hrn. Hoering enthält darüber nichts.

Daß Houben und Führer die Chlorhydrinäther vor den Chlorhydrinen bevorzugten, scheint Hrn. Hoering unverständlich zu sein. Sonst könnte er sich kaum in solcher Breite darüber äußern. Er weist auf die durch Klages und andere Forscher bekannt gewordene Tatsache hin, daß solche Chlorhydrine umwandlungsfähige Oxyde bilden können. Um so mehr hätte ihm die Ersetzung der Halohydrine durch deren Äther einleuchten dürfen.

Der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit einfacher und methoxylierter Phenylbromhydrinäther ist, wie Hr. Hoering sagt, bereits durch Hell bekannt. Wenn wir finden, daß der Phenylglykoljodhydrinäther sich im Gegensatz zum Bromhydrinäther des Äthyleugenols bei der Destillation nicht zersetzt, so kann wohl kaum eine andere Deutung übrig bleiben als die, daß eben die Substituenten die Verschiedenheit verursachen. Houben und Führer äußerten ihre Überraschung nicht über das Bestehen, sondern über den Grad eines solchen Unterschiedes. Denn während der Bromhydrinäther von Hell und Portmann sich schon bei der Destillation im Vakuum (15 mm) zersetzt, geht der Phenylglykoljodhydrinäther sogar unter gewöhnlichem Druck so gut wie unzersetzt über.

Endlich behauptet Hr. Hoering, Houben und Führer hätten die Glykolchlorhydrinäther mit Ätznatron verseifen und in Ketone umwandeln wollen. »Es sei 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 spurenweise Einwirkung von Säure erfolgt.« Zunächst scheint Hr. Hoering die Frage nach der Reaktivität des Chloratoms in Chlorhydrinäthern und die Frage nach der Verseifbarkeit der durch Chlorwasserstoffabspaltung aus diesen entstehenden ungesättigten Äther nicht von einander trennen zu können. Nur die erstgenannte Frage wird in unserer Mitteilung untersucht, und ob wir die entstehenden ungesättigten Äther als solche isolieren oder erst nach ihrem Übergang in Ketone, ist für den Kernpunkt unserer Untersuchung ganz gleichgültig. Daß wir aber die durch Verseifung aus den ungesättigten Äthern hervorgehenden Ketone zu fassen suchten, erscheint wohlberechtigt, da wir ja eben den tatsächlichen Übergang einzelner Chlorhydrinäther in Ketone unter den von uns gewählten Bedingungen nachgewiesen haben.

Weiterhin aber ist die Behauptung Hr. Hoerings, ungesättigte Äther der Formel  $\text{Alk.O.C(R):CH}_2$  seien gegen Alkali durchaus beständig, in dieser allgemeinen Fassung unrichtig. Verschiedene dieser Äther, so z. B. der aus Phenylglykolchlorhydrinäther hervorgehende von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C(OC}_2\text{H}_5\text{):CH}_2$ , werden durch Kochen mit alkoholischem Alkali<sup>1)</sup> quantitativ verseift und in Ketone verwandelt, auch wenn jede Spur von Säure ferngehalten wird. Daß wasserfreies alkoholisches Natriumäthylat eine solche Verseifung nicht vollziehen kann, ergibt sich von selbst.

Zum Schlusse sei darauf hingewiesen, daß die von Hr. Hoering vermißte eingehendere Erforschung auch der alkalibeständigeren Halohydrinäther selbstverständlich ein Gegenstand unserer weiteren Untersuchung ist, ebenso wie die Darstellung der aus den chlorierten Äthern erhältlichen ungesättigten Äther. Letztere sollen einer besonderen Untersuchung dienen.

**193. E. Wedekind, O. Wedekind und F. Paschke:  
Abhängigkeit der Racemisationsgeschwindigkeit optisch-aktiver Ammoniumsalze von der Natur der Anionen.**

(XXXII. Mitteilung<sup>2)</sup> über das asymmetrische Stickstoffatom.)

[Aus dem Chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 21. März 1908.)

Die Geschwindigkeit der Autoracemisation von optisch-aktiven Ammoniumsalzen wird, wie der eine von uns an anderem Orte<sup>3)</sup> gezeigt hat, durch verschiedene Faktoren beeinflusst; diese sind — abgesehen von Licht und Wärme — die Natur des Lösungsmittels, die Struktur der optisch-aktiven Kationen und die chemische Natur der Anionen. In Bezug auf den zuletzt genannten Faktor wurde festgestellt, daß die Autoracemisation in Chloroformlösung nur bei den Halogeniden eintritt; eine Ausnahme bilden die Fluoride, welche bei Zimmertemperatur keine meßbare Racemisation zeigen. Zwischen Jodiden und Bromiden bestehen in Bezug auf die Geschwindigkeit der

<sup>1)</sup> Unter alkoholischer Alkalilauge ist hier ebenso wie in der zitierten Mitteilung von Houben und Führer stets solche aus 94—95-proz. Weingeist verstanden. Wasserfreie wird als absolut-alkoholische gekennzeichnet.

<sup>2)</sup> Zusammenstellung der früheren Mitteilungen, siehe diese Berichte **41**, 456, Fußnote 1 [1908].

<sup>3)</sup> Ztschr. für Elektrochem. **1906**, 330 ff.