

0.1034 g Sbst.: 0.2598 g CO₂, 0.0636 g H₂O. — 0.0972 g Sbst.: 0.2456 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.1040 g Sbst.: 11 ccm N (21°, 737 mm). — 0.1062 g Sbst.: 11 ccm N (15°, 723 mm). — 0.0730 g Sbst.: 7.6 ccm N (17°, 723 mm).

C₁₄H₁₆O₂N₂. Ber. C 68.85, H 6.56, N 11.47.

Gef. » 68.52, 68.91, » 6.83, 6.83, » 11.91, 11.68, 11.66.

Jetzt, nach Jahresfrist, hat die ursprünglich schön krystallinische, reine Substanz im Präparatenglas eine durchgreifende Veränderung erfahren: sie ist in ein klares, gelbes Öl übergegangen, dessen Untersuchung noch aussteht. Wir hatten von einer eingehenderen Untersuchung dieses ganzen Gebietes, mit Rücksicht auf die Paalsche Publikation Abstand genommen.

321. P. Höring: Über Alkyl-glykolchlorhydrinäther und die Tiffeneausche »Phenylwanderung«. Entgegnung an Hrn. Houben¹⁾.

[Aus Dr. P. Hörings Privatlaboratorium, Berlin.]

(Eingegangen am 26. Mai 1908.)

Wenn der Kernpunkt der Untersuchung der HHrn. Houben und Führer nur »die Frage nach der Reaktivität des Chloratoms in Chlorhydrinäthern« gewesen wäre, hätte ich mich nicht zu einem besonderen Hinweis auf die Arbeiten veranlaßt gesehen, aus denen wir bereits wissen, daß der Einfluß des aromatischen Kerns auf die Beweglichkeit von Halogenatomen in viel stärkerem Maße hervortritt, wenn derselbe bestimmte Substituenten enthält, wie es beispielsweise bei den reaktionsfähigen Dibromiden der Propenylphenoläther und den von ihnen sich ableitenden Derivaten der Fall ist, unter welchen sich auch Alkylglykolhalohydrinäther befinden.

Da aber die Versuche des Hrn. Houben doch vor allem dazu dienen sollten, in die überraschende Tiffeneausche Reaktion, Wanderung des Phenylkerns in gewissen Alkylglykoljodhydrinäthern, die durch die mittels Silbernitrats oder Quecksilberoxyds bewirkte Abspaltung der Elemente des Jodwasserstoffs von ein und demselben Kohlenstoffatom hervorgerufen wird, Licht zu bringen, und außer der Frage, ob in Wirklichkeit überhaupt eine solche Phenylwanderung Platz greift, die Einflüsse klar legen sollten, welche ihr Zustandekommen bedingen, schien mir ein Hinweis auf diese Arbeiten aus zwei Gründen geboten, denn

¹⁾ Diese Berichte 41, 1027 [1908].

1. läßt sich aus ihnen eine Antwort auf diese Frage finden, ohne daß von solchen Untersuchungen, wie sie Hr. Houben ausgeführt hat, eine weitere Klärung zu gewärtigen wäre;

2. befindet sich Hr. Houben in einem fundamentalen Irrtum über die Beziehung der von ihm untersuchten Ketonbildung zur Phenylwanderung von Tiffeneau.

Bei den Dibromiden, die sich von einer aromatischen Verbindung mit ungesättigter Seitenkette ableiten, ist es festgestellt, daß gegenüber den einfachen Phenylderivaten, z. B. dem Propenylbenzol und den Zimtsäureestern, sowie gegenüber den Allylverbindungen, wie dem Eugenol, nur die freie oder verätherte Phenolhydroxyle enthaltenden Propenylderivate, z. B. Isoeugenol, Anethol und Isosafrol, sowie die Piperonylacrylsäureester, reaktionsfähige Dibromide bilden, bei denen in erster Linie das dem aromatischen Kern benachbarte Bromatom sich durch gesteigerte Reaktionsfähigkeit auszeichnet.

Dem entspricht es, daß, wie Tiffeneau in einer durch die Veröffentlichung von Houben und Führer veranlaßten Bemerkung nochmals hervorhebt, eine bestimmte Konstitution des gesamten Moleküls des Jodhydrinäthers die unerläßliche Voraussetzung für den Eintritt der Phenylwanderung ist, ohne daß sie aber in einem jeden solchen Fall auch schon eintreten muß. Es bedürfte dann nicht mehr weiter einer besonderen Hervorhebung, selbstverständlich vor allem nicht gegenüber Hrn. Tiffeneau, daß für das Zustandekommen seiner Reaktion, die ursprünglich bis auf Bougault zurückgeht, in erster Linie die Verwendung der unter den Halogenverbindungen reaktionsfähigsten Jodderivate, dann aber die Verwendung spezifischer chemischer Reagenzien ausschlaggebend ist, die einen anderen als den sonst gewöhnlichen Reaktionsverlauf (hier die Bildung eines Äthylenoxyds bzw. eines ungesättigten Äthers) in Erscheinung treten lassen.

Als Stütze für den letzten Punkt möchte ich auf die Parallele hinweisen, daß, wie ich gezeigt habe, an Stelle der für die reaktionsfähigen Dibromide typischen leichten Substituierbarkeit des α -Bromatoms mit Leichtigkeit auch die bei den gewöhnlichen Dibromiden in der Regel eintretende Abspaltung herbeigeführt werden kann, wenn die Versuchsbedingungen so gewählt werden, daß hierbei eine Substitution nach Möglichkeit ausgeschlossen ist.

Über die ausschlaggebende Wirkung des Jods in den Jodhydrinen müßte natürlicherweise eine Prüfung der ihnen näherstehenden Bromverbindungen eher einen Aufschluß geben, als die der weniger reaktionsfähigen Chloride. Ich habe mich infolge der Auseinandersetzung mit Hrn. Houben veranlaßt gesehen, diese Frage experimentell zu prüfen, und kann vorläufig folgendes Resultat mitteilen.

Das α -Oxy- und α -Äthoxy- β -bromid des Anethols, die dem von Tiffeneau untersuchten Jodhydrin und Jodhydrinäther entsprechenden Bromide, verlieren sehr leicht ihr Brom mit Quecksilberoxyd vollständig, mit Silbernitrat bis auf einen deutlichen Rest. Aus den Reaktionsprodukten konnten mit Bisulfit nichts oder nur unbedeutende Mengen eines aldehydartigen Körpers isoliert werden, der *p*-Methoxyhydratopaaldehyd hätte sein können. Das gleiche Ergebnis hatte ein Versuch, bei der Bougault-Tiffeneauschen Reaktion an Stelle von Jod Brom auf Anethol bei Gegenwart von Quecksilberoxyd einwirken zu lassen.

Um auf den zweiten Punkt zurückzukommen, verkennt Hr. Houben vollständig, daß der Einfluß des aromatischen Kerns, welcher eine Halogenabspaltung in den Alkylglykolchlorhydrinäthern begünstigt, nichts mehr damit zu tun hat, daß aus den dabei primär gebildeten Produkten durch eine sekundäre Reaktion Ketone entstehen. Das Zustandekommen dieser Reaktion ist daher nicht geeignet, die Faktoren aufzuklären, welche den Eintritt der Tiffeneauschen Phenylwanderung bewirken, da diese mit der Jodwasserstoffabspaltung von ein und demselben Kohlenstoffatom in untrennbarem Zusammenhang steht.

Der Vorwurf des Hrn. Houben, ich könnte die Frage nach der Reaktivität des Chloratoms in Chlorhydrinäthern und die Frage nach der Verseifbarkeit der aus diesen entstehenden ungesättigten Äther nicht trennen, fällt bezüglich des Kernpunktes seiner Untersuchung, wie er sich in seiner mit Hrn. Führer veröffentlichten Abhandlung darstellt, mit voller Wucht auf ihn selbst zurück. Ich kann es mir daher erlassen, auf die anderen, ebenso wenig stichhaltigen Angriffe zu erwidern.

Nur zur eigentlichen Frage über die Verseifbarkeit der ungesättigten Alkyläther, auf die ich viel weniger Gewicht gelegt hatte, als nach der Entgegnung des Hrn. Houben anzunehmen wäre, noch eine Bemerkung! In der Arbeit von Houben und Führer ist an jeder einzelnen, in Betracht kommenden Stelle ausdrücklich erwähnt, daß vor der Isolierung der Ketone das Reaktionsprodukt angesäuert worden ist. Wenn nun Hr. Houben in der Tat festgestellt hat, daß der aus dem Phenylglykolchlorhydrinäther entstehende ungesättigte Äther $(C_6H_5)C(OC_2H_5):CH_2$ schon durch Alkali allein quantitativ¹⁾ verseift wird, so hätte diese unerwartete Tatsache doch eine besondere Hervorhebung verdient. Mit dieser Behauptung hat aber Hr. Houben vollständig Unrecht. Ihre Nachprüfung unter genauer Berück-

¹⁾ Diese Berichte 41, 1029 [1908].

sichtigung der wesentlichen Versuchsbedingungen hat gezeigt, daß es ohne Schwierigkeit gelingt, diesen Äther zu isolieren.

Ich verfuhr folgendermaßen ¹⁾: Mit einer aus 7 g Natrium, 60 ccm Methylalkohol und 8½ ccm Wasser bereiteten, ca. 20-prozentigen methylalkoholischen Natronlauge wurden 15 g Phenylglykolchlorhydrinäther 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht, sodann die Reaktionslösung mit Wasserdampf ausgeblasen, das Destillat mit Kaliumcarbonat gesättigt, ausgeäthert und der Äther nach dem Waschen mit Wasser mit Natriumsulfat getrocknet. Der schwach chlorhaltige Rückstand wurde im Vakuum destilliert und gab als Hauptfraktion 8.4 g eines farblosen Öls, Sdp₁₁. 88—89°, von charakteristischem Geruch, der dem des Acetophenons ähnlich, aber davon deutlich verschieden war, einige Tropfen höher siedendes Produkt und einen geringen, nach längerem Stehen zum Teil kristallisierenden Rückstand.

Dieses, noch eine sehr geringe Spur Chlor enthaltende Reaktionsprodukt, das außer im Geruch auch im Siedepunkt dem Acetophenon (Sdp. 200.5°, Schmp. 20°) sehr ähnelte, blieb bei stundenlangem Stehen in Eiswasser, auch nach dem Impfen mit Acetophenon flüssig. Es besaß das spezifische Gewicht D_{15}^{20} : 0.8799, während für Acetophenon die Dichte D_{15}^{15} : 1.0329 angegeben ist!

Eine geringe Probe dieses Produkts wurde eine Stunde mit einer alkoholischen Salzsäure, die durch kurzes Einleiten von Chlorwasserstoff in den Alkohol gewonnen war, unter Rückfluß erhitzt. Nach der Isolierung siedete das Produkt bei etwa 202—205°, und erstarrte beim Abkühlen nach dem Impfen mit Acetophenon teilweise, war also in dieses, aber noch unvollständig, verwandelt worden.

Hr. Houben hat sich also vermutlich täuschen lassen, als er glaubte, Acetophenon in den Händen zu haben ²⁾.

Daß wirklich der ungesättigte Äther vorlag, konnte aufs beste dadurch bewiesen werden, daß aus demselben bei der Behandlung mit Jod und Quecksilberoxyd in äthylalkoholischer Lösung nach Bougault-Tiffenau in quantitativer Ausbeute eine Addition von Jod und Alkohol vermutlich zu dem Jodhydrinäther $C_6H_5.C(OC_2H_5)_2.CH_2J$ erzielt werden konnte.

Mit der Einwirkung von Silbernitrat und Quecksilberoxyd auf diese Verbindung, sowie der Ausdehnung der Untersuchung beider Reaktionen auf die ungesättigten Äther des Anethols und Isosafrols bin ich beschäftigt.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 40, 4996 [1907].

²⁾ Sollte er das Acetophenon tatsächlich identifiziert haben, so könnte seine Bildung auf die Abspaltung von Halogenwasserstoff bei der Destillation des noch chlorhaltigen Reaktionsprodukts unter gewöhnlichem Druck zurückgeführt werden.

Ich bemerke noch, daß ich bei der Nachprüfung der Einwirkung von Alkali auf den Äthylglykolchlorhydrinäther¹⁾ auch zu einem anderen Resultat als Hr. Houben gekommen bin.

Mit einer aus 15.25 g Natrium, 160 ccm Methylalkohol und 15 ccm Wasser bereiteten, ca. 20% methylalkoholischen Natronlauge wurden 15 g Äthylglykolchlorhydrinäther 15 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Schon nach 3—4 Stunden zeigte sich eine reichliche Abspaltung von Kochsalz. Nach dem Abblasen mit Wasserdampf wurde die im Kolben bleibende Lauge titriert und zugleich auch das abgespaltene Halogen durch Titration ermittelt. Es wurde ein Gesamtverbrauch von 95.0 $\frac{1}{1}$ -n. Natronlauge und von 84.0 $\frac{1}{1}$ -n. Silbernitratlösung festgestellt. Letztere Zahl liefert den genauen Wert des abgespaltene Halogens, der unter Vernachlässigung einer geringen Verunreinigung des Ausgangsmaterials (0.11 Grammoleküle) etwa 77% entspricht.

Daß der gebildete, ungesättigte Äther sich auch durch mehrtätiges Stehen mit Bisulfit würde in das Keton spalten lassen, ist kaum anzunehmen. Viel eher dürfte sein Nachweis auch hier durch Addition von Alkohol und Jod bei der Behandlung nach Bougault und Tiffenau gelingen.

Berlin, den 25. Mai 1908.

322. Otto Diels und Albert Pillow: Über Bis-benzoylcyanid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Mai 1908.)

Außer dem bereits von Liebig und Wöhler²⁾ entdeckten Benzoylcyanid und dem von Nef³⁾ aufgefundenen und später von O. Diels und H. Stein⁴⁾ näher studierten Tris-benzoylcyanid existiert noch eine dritte Substanz von der Zusammensetzung des Benzoylcyanids. Sie wurde zuerst von Wache⁵⁾ bei der Einwirkung von Natrium auf Benzoylcyanid erhalten und später von L. Claisen⁶⁾ aus Benzoylchlorid und Blausäure bei Gegenwart von Pyridin dargestellt. Über die Molekulargröße und Konstitution dieser Verbindung war bisher nichts bekannt⁷⁾. Die von uns durchgeführte Untersuchung

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4995 [1907].

²⁾ Ann. d. Chem. **3**, 267 [1832]. ³⁾ Ann. d. Chem. **287**, 305 [1895].

⁴⁾ Diese Berichte **40**, 1655 [1907].

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **39**, 260 [1889].

⁶⁾ Diese Berichte **31**, 1024 [1898].

⁷⁾ Daß das von Wache entdeckte Produkt bimolekular ist, wurde bisher nur angenommen. Ein experimenteller Beweis fehlte.