

Trimethyl-gallusaldoxim,  $C_{10}H_{12}O_3 : N.OH$ .

4 g Aldehyd wurden mit 6 g Hydroxylamin und 7.2 g Natriumbicarbonat 3 Stunden in alkoholischer Lösung auf ca.  $50^\circ$  erhitzt; das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert;  $Sdp_{10} = 198-200^\circ$ , Schmp.  $82-84^\circ$ .

Trimethyl-gallussäurenitril,  $C_{10}H_{11}O_3N$ . Das Oxim wurde mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid  $\frac{1}{2}$  Stunde lang am Rückflußkühler gekocht:  $Sdp_{10} = 180-185^\circ$ , fest, Schmp.  $93^\circ$ . Durch Verseifung dieses Nitrils wurde Trimethylgallussäure erhalten.

Diese Oxydationsprodukte des Isoelemicins bezw. ihre Derivate zeigen, daß im Isoelemicin die ungesättigte Seitenkette die doppelte Bindung in der  $\alpha, \beta$ -Stellung haben muß. Hieraus ergibt sich aber, daß bei der Destillation des Elemicins über metallischem Natrium eine Verschiebung der doppelten Bindung aus der  $\beta, \gamma$ - in die  $\alpha, \beta$ -Stellung stattgefunden haben muß.

Berlin, Ende Mai 1908.

### 328. G. Schroeter und Walter Sondag: Neue Methoden zur Darstellung von Diamyläther und Äthern höher molekularer Alkohole.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 21. Mai 1908.)

Im Anschluß an die Untersuchungen von G. Schroeter und seinen Schülern über die Methionsäure und deren Abkömmlinge<sup>1)</sup> haben wir die Einwirkung dieser Säure auf Alkohole geprüft. Wir erwarteten, hierbei Estersäuren der Methionsäure fassen zu können, solche entstehen jedoch anscheinend nicht, sind wenigstens nicht nachweisbar, vielmehr hat sich die Methionsäure als ein vorzügliches Mittel zur Ätherifizierung der Alkohole erwiesen.

Erhitzt man Methionsäure mit Methylalkohol in Druckapparaten auf  $120^\circ$ , so entstehen große Mengen Dimethyläther. Läßt man zu einem auf  $140^\circ$  erhitzten Gemisch von Äthylalkohol und Methionsäure kontinuierlich Äthylalkohol fließen, so destilliert andauernd Diäthyläther und Wasser ab; die Methionsäure bleibt in beiden Fällen, wie durch Titerproben und Wägungen von Bariummethionat-Niederschlägen nachgewiesen wurde, unverändert.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **31**, 2180 [1898]. Ann. d. Chem. **303**, 114 [1898]. Diese Berichte **38**, 3389 [1905].

Diese Beobachtungen sind prinzipiell nichts Neues, nachdem bekanntlich Krafft und Roos<sup>1)</sup> nachgewiesen haben, daß sich aromatische Sulfosäuren den Alkoholen gegenüber ähnlich verhalten, wie hier die Methionsäure. Die im Verhältnis zu den aromatischen Sulfosäuren beständigere und dabei ebenfalls leicht zugängliche Methionsäure dürfte jedoch auch bei dieser Methode vorzuziehen sein.

Prinzipiell neu und für die Darstellung der höher molekularen Äther, etwa vom Diisoamyläther an, wichtig war die Beobachtung, daß diese Äther aus den entsprechenden Alkoholen glatt entstehen, wenn man letztere mit kleinen Mengen Methionsäure (ca.  $\frac{1}{10}$  des Alkoholgewichtes oder auch noch weniger) in offenen Gefäßen auf geeignete Temperatur erhitzt.

Wir beschreiben im Folgenden die sich daraus ergebende bequeme Darstellungsmethode von Diamyläther aus gewöhnlichem Amylalkohol:

1 Teil Methionsäure (ca. 95-prozentig) wird mit 8—10 Teilen käuflichem Amylalkohol (Sdp. 128—132°) in einem Claisenschen Fraktionierkolben mit hohem Ansatzrohr gemischt; in die Flüssigkeit taucht ein Thermometer. Man erhitzt die Mischung zum ganz gelinden Sieden, wobei die Temperatur allmählich steigt, während Wasser nebst einem Teil des Amylalkohols und des sich bildenden Diamyläthers durch den vorgelegten Kühler abdestilliert. Die Methionsäure, welche sich zuerst im Amylalkohol glatt auflöst, scheidet sich mit fortschreitender Ätherbildung wieder aus. Nach ca. sechsständigem Erhitzen ist die Temperatur der Mischung auf etwa 141° gestiegen; man destilliert nun durch stärkeres Erhitzen oder Anspannen der Saugpumpe den unverändert gebliebenen Amylalkohol und den gebildeten Diamyläther vollends ab, oder kühlt das Gemisch und gießt von der wieder krystallinisch gewordenen Methionsäure ab. Die im Kolben verbleibende Methionsäure kann — in letzterem Falle nach kurzem Trocknen — von neuem mit Amylalkohol vermischt und erhitzt werden, wodurch sich der Prozeß kontinuierlich gestaltet. Eine Titerprobe der verwendeten Methionsäure ergab vor und nach der Ätherifizierung: Verbrauch an Natronlauge 43.6 % gegen 42.9 %; die Methionsäure bleibt also praktisch unverändert.

Die ätherifizierte Flüssigkeit wird nun — event. nach Sammlung mehrerer Chargen — der fraktionierten Destillation unterworfen, nachdem zuvor das Wasser abgetrennt ist. Beispielsweise erhielten wir so mittels 100 g Methionsäure aus 1980 g Amylalkohol:

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte **25**, 2255 [1892].

Wasser . . . . .	160 g
Amylen (Sdp. 35—40°) . . . . .	50 »
Vorlauf, Sdp. 92—124° (Propyl- und Isobutyläther?) . . . . .	42 »
Amylalkohol (Sdp. 128—132°) . . . . .	730 »
Diamyläther (Sdp. 168—172°) . . . . .	940 »
Nachlauf (Polyamylene!) . . . . .	53 »
Zusammen	1975 g.

Spätere Versuche ergaben noch größere Ausbeuten an Diamyläther, welche unter Aufrechnung des wiedergewonnenen Amylalkohols 90—95 % der Theorie betragen.

Die Dichte des von 168—172° siedenden Äthers fanden wir bei 22° zu 0.773. Befreit man mittels Natrium den Äther von den letzten Resten Alkohol, so siedet er von 169.9—170.6° bei 760 mm und von 59.5—60° bei 10 mm. Die Analyse ergab:

0.2921 g Sbst.: 0.809 g CO<sub>2</sub>, 0.357 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 75.84, H 14.04.

Gef. » 75.54, » 13.70.

Das optische Drehungsvermögen des im obigen Beispiel angewandten Amylalkohols betrug  $\alpha_D = -1.03^\circ$ , die des gewonnenen Äthers  $\alpha_D = +0.187^\circ$ . Guye und Gautier<sup>2)</sup> haben das Drehungsvermögen von Diamyläther mit beiderseits aktiven Amylradikalen bestimmt und  $\alpha_D = +0.98^\circ$  gefunden. Da aber der von diesen Forschern für die Ätherdarstellung verwendete aktive Amylalkohol nach den Untersuchungen von Marckwald<sup>3)</sup> noch nicht rein war, kann diese Zahl noch nicht richtig sein. Man ist somit für die Berechnung des Prozentgehaltes des gewöhnlichen Diamyläthers an aktivem Di-*sek*-butylmethyläther auf Schätzungen angewiesen. Unsere, sowie neuere von Hrn. C. Fresenius im hiesigen Institut angestellte vergleichende Messungen des ursprünglichen und des regenerierten Amylalkohols und des Diamyläthers zeigen jedoch, daß die Verschiebungen im Verhältnis von inaktivem zu aktivem Material durch die Verätherung bei Anwendung des gewöhnlichen, schwach drehenden Handelsproduktes nur gering sind.

Die Vorteile dieses Verfahrens zur Darstellung von Diamyläther gegenüber den bisherigen Methoden liegen auf der Hand. Nach dem gewöhnlichen Verfahren von Williamson oder Krafft und Roos lassen sich bekanntlich nur Dimethyläther, Diäthyläther und Dipropyläther, sowie die entsprechenden gemischten Äther darstellen. Zur Her-

<sup>1)</sup> Vergl. Bauer, Jahresber. f. Chem. 1861, 668.

<sup>2)</sup> Bull. soc chim. [3] 11, 1176 [1894]

<sup>3)</sup> Diese Berichte 37, 1038 [1904] u. a. O.

stellung des Diamyläthers war man auf die Umsetzung von Natriumamylat mit Amyljodid oder -bromid angewiesen, oder man erhitzte nach Friedel<sup>1)</sup> Amyljodid (1 Teil) mit Amylalkohol (10 Teile) längere Zeit im Druckrohr auf 200°. Nach Oddo<sup>2)</sup> wird Amylalkohol auch beim Erhitzen mit Eisenchlorid und anderen Salzen im Druckrohr in Diamyläther übergeführt. Alle diese Methoden sind entweder kostspielig oder umständlich, was sich auch in dem hohen Preis für Diamyläther (in Kahlbaums Katalog 9 Mk. pro 100 g gereinigten Diamyläther) ausdrückt.

Wir haben weiterhin untersucht, ob die beschriebene katalytische Wirkung der Methionsäure bei der Ätherbildung — die sich zu dem Williamson-Krafttschen Verfahren etwa verhält, wie die Methode von Fischer und Speyer<sup>3)</sup> zur Esterbildung zu dem früher gebräuchlichen Esterifizierungsverfahren — der Methionsäure allein oder auch anderen Sulfosäuren und auch der Schwefelsäure selber zukommt: Es zeigte sich, daß z. B. Benzolsulfosäure und auch Schwefelsäure ähnlich wie Methionsäure wirkt. Wir beschreiben im Folgenden nur kurz einen der Versuche mit Schwefelsäure:

1 Teil konzentrierte Schwefelsäure (96-prozentig) und 10 Teile Amylalkohol (käuflich) wurden vermischt und erhitzt wie oben bei Anwendung von Methionsäure. Die Dauer des Erhitzens betrug 7 Stunden; die Temperatur des Gemisches war zum Schluß ca. 140°; wegen Amylenbildung ist es nicht zweckmäßig, die Temperatur erheblich höher steigen zu lassen. Um die gebildete Amylschwefelsäure zu zerlegen und Alkohol und Äther von der Säure zu trennen, haben wir das auf 100° abgekühlte Gemisch mit Wasserdampf destilliert, wobei bereits eine vorläufige Fraktionierung stattfinden kann. Die Ausbeute aus 800 g Amylalkohol war die folgende:

Vorlauf (Amylen und niedere Äther) . . . . .	70 g
Amylalkohol . . . . .	133 »
Diamyläther . . . . .	484 »
Nachlauf (Polyamylen usw.) . . . . .	30 »
zusammen	717 g

Das Reaktionswasser konnte bei obiger Arbeitsweise nicht genau bestimmt werden.

Die Ausbeute ist also auch hier befriedigend, und dies Verfahren wird im Großbetrieb in erster Linie angewendet werden, wenngleich das Methionsäure-Verfahren eleganter und noch etwas leichter auszuführen ist.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. **13**, 2 [1870].

<sup>2)</sup> Gazz. chim. Ital. **31**, 328 [1901].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **28**, 3252 [1895].

Die Bildung des Diamyläthers aus Amylalkohol mit wenig Schwefelsäure ist deshalb bemerkenswert, weil nach Angabe von Norton und Prescott<sup>1)</sup> der Amylalkohol bei dem gewöhnlichen Ätherifizierungsverfahren mit überschüssiger Schwefelsäure unter Verkohlung und Amylenbildung vollkommen zerstört wird.

Mamontoff<sup>2)</sup>, der die Bildung von Äthern tertiärer Alkohole mittels geringer Mengen Schwefelsäure schon früher beobachtet hat, gibt an, daß primäre und sekundäre Alkohole auf diese Weise keine Äther geben — diese Angabe ist also zu berichtigen.

Wir haben weiterhin unsere Methode auch auf andere Alkohole und Phenole auszudehnen gesucht, teils mit, teils ohne Erfolg. Isobutylalkohol z. B. konnte auf unserem Wege nicht ätherifiziert werden, weder mit Methionsäure noch mit Schwefelsäure. Wesentlich ist jedenfalls, daß der Siedepunkt des Äthers höher liegt, als der des entsprechenden Alkohols (die Kurven der Siedepunkte der homologen Reihen der Alkohole und der entsprechenden Dialkyläther schneiden sich bekanntlich in der Butylreihe), oder doch jedenfalls hoch genug, um in den offenen Gefäßen die Temperatur von 130—140° erreichen zu können; wesentlich ist ferner, daß der Alkohol keine zu große Neigung für intermolekulare Wasserabspaltung hat.

Mit der näheren Untersuchung der Grenzen der Reaktion sind wir noch beschäftigt. Auch werden die Reaktionen des nunmehr in beliebiger Menge leicht zugänglichen Diamyläthers, seine Chlorierungs- und Nitrierungsprodukte, seine Verwendung für Grignardsche Reaktionen usw. im hiesigen Institut zurzeit näher untersucht. Wir bitten daher die Herren Fachgenossen, uns dies Gebiet für einige Zeit überlassen zu wollen. Zur kurzen Mitteilung unserer bisherigen festen Resultate, die zum Teil schon in einer Patentanmeldung vom 1. Oktober 1907, sowie z. T. in der Inaugural-Dissertation von W. Sonntag (Bonn 1907) niedergelegt sind, wurden wir an dieser Stelle veranlaßt durch eine Mitteilung im letzten Hefte dieser Berichte (S. 1421) von Jacob Meisenheimer, in welcher eine Darstellungsmethode von Dibenzyläther aus Benzylalkohol durch Erhitzen des letzteren mit wenig Schwefelsäure auf 210—220° angegeben ist. Ein kurzer Hinweis auf eine derartige Bildung des Benzyläthers findet sich schon in unserer zitierten Patentanmeldung (Kl. 12o, Nr. 28621).

---

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. **6**, 244 [1885].

<sup>2)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **29**, 230 [1897].