

580. J. Houben: Ueber alkylirte Halohydrin- und Vinyläthyl-äther.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. August 1908.)

In einer kürzlich erschienenen Entgegnung¹⁾ begründet Hr. Hoering seine von mir zurückgewiesene erste Bemerkung²⁾ zu der Arbeit von Houben und Führer³⁾ damit, daß es sich in dieser Arbeit nicht einfach um die Reaktivität des Halogenatoms in Glykolhalohydrinäthern, sondern hauptsächlich um die Frage nach der Natur der Tiffeneauschen Phenylwanderung gehandelt habe. Meine Bemühungen in dieser Richtung seien zwecklos, da sich aus seinen (Hoerings) Arbeiten und andern bereits eine Antwort auf diese Frage finden lasse.

Es genügt, wohl, die hier zutage getretene Anschauung Hrn. Hoerings wieder zu geben, um sie zu kennzeichnen. Gerade gegenüber den spekulativen Untersuchungen Tiffeneaus ist mit den experimentellen Einzelheiten Hrn. Hoerings kaum etwas anzufangen. Das ist auch der Grund für das von Hrn. Hoering so lebhaft beanstandete »Uebersehen« seiner Arbeiten in der Mitteilung von Houben und Führer.

Hr. Hoering glaubt sodann darauf hinweisen zu müssen, daß eine bestimmte Konstitution des Jodhydrinäthers unerläßliche Bedingung für den Eintritt der Tiffeneauschen Phenylwanderung sei. Doch brauche sie nicht in jedem derartigen Falle einzutreten. Ich hätte es mir also ersparen können, darauf hinzuweisen, daß für das Zustandekommen der Tiffeneauschen Wanderung in erster Linie die Verwendung von Jodverbindungen, dann die von spezifischen chemischen Reagenzien ausschlaggebend sei.

Jedem unbefangenen Leser der Arbeit von Houben und Führer dürfte es klar sein, daß diese erst die Diskussion verschiedener Anschauungen vorbereitet und deshalb einzelne, wenn auch fernerliegende oder in der Literatur bereits erwähnte Möglichkeiten zu registrieren hatte.

Was die Bedingungen der Tiffeneauschen Wanderung angeht, so befinde ich mich in völliger Uebereinstimmung mit den von Tiffeneau festgestellten Tatsachen. Ich habe es unter anderm — dies sei auf eine Notiz des genannten Autors⁴⁾ hin festgestellt — stets als selbstverständlich betrachtet, daß eine chemische Verbindung,

¹⁾ Diese Berichte **41**, 1889 [1908].

²⁾ Diese Berichte **41**, 173 [1908].

³⁾ Diese Berichte **40**, 4990 [1907].

⁴⁾ Compt. rend. **146**, 29 [1908].

die mit einem Reagens in bestimmter Weise reagiert, mit einem anderen in anderer Art reagieren, und also die Wirkung von Alkalien, Silbernitrat und Quecksilberoxyd auf Halohydrine verschieden sein kann. Das schließt aber selbstverständlich vergleichende Versuche nicht aus.

Weiterhin schiebt Hr. Hoering mir einen »fundamentalen Irrtum« mit der angeblich von mir gehegten Ansicht zu, die Bildung von Ketonen aus den primär durch Chlorwasserstoff-Abspaltung der Chlorhydrinäther entstehenden Äthern hänge noch von dem Einflusse des in den Halohydrinäthern vorhandenen aromatischen Kerns ab.

Schon in meiner letzten Entgegnung machte ich Hrn. Hoering darauf aufmerksam, wie belanglos die Ketonbildung bei der von mir untersuchten Reaktion sei, und daß es mir hauptsächlich auf die Chlorwasserstoff-Abspaltung und die Reaktivität des Halogens der Halohydrinäther ankomme. Ob der Hrn. Hoering gemachte Vorhalt, er scheine die Verseifbarkeit der ungesättigten Äther und die Reaktivität des Halogens der zugehörigen Halohydrinäther nicht aus einander halten zu können, berechtigt war, oder ob er mit »voller Wucht« auf mich zurückfällt, dürfte nunmehr als durch Hrn. Hoering selbst völlig aufgeklärt zu gelten haben.

Nun zur Frage der Verseifbarkeit der ungesättigten Äther von der Formel $R.C(OR):CH_2$.

Hr. Hoering sagt, bei Isolierung der Ketone in der Arbeit von Houben und Führer sei in jedem einzelnen Falle angesäuert worden. Wenn in der Tat festgestellt worden sei, daß Alkali und nicht die zugesetzte Säure Verseifung der ungesättigten Äther zu Ketonen bewirke, so hätte diese auffallende Tatsache besonders hervorgehoben werden müssen.

Wie schon betont, handelte es sich in der genannten Arbeit um die Reaktivität des Halogens in Halohydrinäthern, die Isolierung der Ketone war also hauptsächlich als Nachweis der Abwesenheit von Halogen in den Reaktionsprodukten von Interesse, und es war belanglos, ob diese Ketone durch Verseifung in saurem oder alkalischem Medium entstanden waren.

Die Arbeit von Houben und Führer wird also durch die von Hrn. Hoering herbeigezogene Streitfrage, ob Alkalien auf die ungesättigten Äther verseifend wirken, kaum berührt¹⁾. Es kann sich nur um die nachträglich in meiner Entgegnung gemachte Angabe handeln, einzelne dieser Äther würden durch Alkalien verseift.

¹⁾ Daß eine Verseifung solcher Verbindungen wenigstens durch basische Substanzen keineswegs etwas so Auffallendes ist, geht aus dem unten Folgenden hervor.

Hr. Hoering hat diese Angabe durch den Nachweis zu entkräften gesucht, daß der Phenylglykolchlorhydrinäther bei fünfständigem Kochen mit alkoholischer Lauge in den ungesättigten Äther übergehe. Daß sich solche Äther aus den Halohydrinäthern gewinnen lassen, habe ich aber bereits selbst im Schlußsatz meiner Entgegnung¹⁾ angegeben. Es hätte also Hrn. Hoering, wenn er überzeugen wollte, der Nachweis obgelegen, daß der aus Phenylglykolchlorhydrinäther rein dargestellte, ungesättigte Äther seinerseits bei noch so laugem Kochen mit alkoholischem Alkali nicht weiter verändert wird.* Das hat Hr. Hoering unterlassen. Er arbeitet überdies mit unreinen Produkten. Die Bestimmung von spezifischen Gewichten kann in solchem Falle geradezu täuschend wirken. So gibt er für den aus Phenylchlorhydrinäther gewonnenen Äther die Dichte $D^{19.5} = 0.8799$, indessen nicht eine einzige Analyse an. Dagegen fand ich bei einem analysenreinen und analysierten Präparat $D_4^{20} = 0.9709$. Dieser Wert steht dem für Acetophenon festgestellten D_{15}^{15} von 1.0329 erheblich näher als der von Hoering gefundene und zeigt, daß die Dichten der beiden Verbindungen so nahe bei einander liegende Werte vorstellen, daß bei verunreinigten Substanzen ihre Bestimmung völlig wertlos ist. Denn wie man sieht, ist die Differenz zwischen dem von Hoering und dem von mir gefundenen schon größer als die zwischen dem von mir gefundenen und der Dichte des Acetophenons.

Augenscheinlich ist es Hrn. Hoering entgangen, daß der von ihm untersuchte Äther, das α -Äthoxystyrol, schon vor zwölf Jahren von Claisen²⁾ nach einer eleganten und ergiebigen Methode aus Acetophenonacetal hergestellt worden ist. Claisen fand D^{15} zu 0.973. Ein französischer Forscher, Moureu, machte ähnliche Angaben, nämlich $D_0^0 = 0.990$ und $D_0^{17.5} = 0.9774$ ³⁾. Schließlich hat neuerdings noch Tiffeneau⁴⁾ das spezifische Gewicht bestimmt und ebenfalls einen ganz anderen Wert gefunden wie Hoering: $D_0 = 0.991$.

Auf Grund seiner Versuche glaubt Hr. Hoering, ich habe mich täuschen lassen und den ungesättigten Äther, der im Geruche dem Acetophenon ähnlich sei, für Acetophenon gehalten. Es ist nun allerdings zuzugeben, daß, wenn der ungesättigte Äther auch nur eine ganz geringe Menge Acetophenon enthält, so wie sie bereits durch Einwirkung saurer Dämpfe entsteht, man leicht einer Täuschung ver-

1) Diese Berichte **41**, 1029 [1908].

2) Diese Berichte **29**, 1006 [1896]; **31**, 1020 [1898]; **40**, 3908 [1907].

3) Bull. soc. chim. [3] **31**, 525 [1904].

4) Compt. rend. **145**, 813 [1907].

fallen kann. Denn der starke Geruch des Acetophenons verdeckt den des ungesättigten Äthers mit Leichtigkeit. Außerdem liegen die Siedepunkte und die Werte der spezifischen Gewichte sehr nahe bei einander. In Anbetracht dieser geringen Unterschiede habe ich mich indessen nicht auf meine subjektive Ansicht verlassen, sondern, wie schon aus der Arbeit von Houben und Führer zu ersehen, die objektive Charakterisierung herangezogen und das Phenylhydrazon dargestellt. Das Phenylhydrazon des Acetophenons nun konnte ich fast quantitativ gewinnen, auch wenn ich nach dem Kochen des Phenylchlorhydrinäthers mit alkoholischem Alkali jede Spur Säure vermied und das Reaktionsprodukt aus der alkalischen Lösung mit Wasserdampf abtrieb. Da die Substanz also nur mit basischen Verbindungen in Berührung kam, so darf ich wohl der Ansicht sein, daß sich der ungesättigte Äther $C_6H_5.C(OC_2H_5):CH_2$ auch durch Basen verseifen läßt. Es kann nur noch zweifelhaft sein, ob die Verseifung durch Alkali oder die flüchtige Base, das Phenylhydrazin, bewirkt worden ist. Es sei daher bis zur endgültigen Klärung der Sachlage Hrn. Hoering gerne zugestanden, daß in meiner Angabe, Alkalien vermöchten den ungesättigten Äther zu verseifen, der Ausdruck Alkalien durch die Bezeichnung »Basen« zu ersetzen ist. Jedenfalls aber ist die Angabe Hrn. Hoerings, daß die Verseifung »erst bei der wenn auch nur spurenweisen Einwirkung von Säure erfolgt,« nicht zutreffend.

Ich hoffe, in Kürze eine Reihe hierher gehörender Versuche folgen lassen zu können, besonders über das Verhalten der ungesättigten Äther, und möchte nur noch bemerken, daß ohne das Eingreifen Hrn. Hoerings eine vorzeitige Äußerung über die Art der Verseifung derselben mir erspart geblieben wäre und die Aufklärung des Reaktionsverlaufes sich ungestörter und glatter fortgesetzt haben dürfte.

Was schließlich die Einwirkung der Alkalien auf Äthylglykolphlorhydrinäther angeht, so scheint es Hrn. Hoering unbekannt zu sein, daß Lieben¹⁾ hierüber bereits Angaben gemacht und gefunden hat, daß alkoholische Lauge den Äther erheblich angreift. Der von Houben und Führer gemachte Versuch konnte nur mit einer kleinen Menge Substanz angestellt werden. Deshalb mußte auch auf ziffermäßige Angabe der Mengenverhältnisse bis zur Ausführung größerer Versuche verzichtet werden. Es kommt hier vielleicht auf die Intensität des Kochens und auf sonstige Bedingungen an. Was wir mit unserer Angabe aber schon zeigen konnten, ist der erhebliche Unter-

¹⁾ Ann. d. Chem. 146, 201.

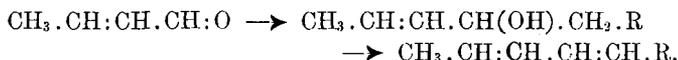
schied gegenüber dem Alkali, der sich zwischen den von uns dargestellten alkylierten und arylierten Halohydrinäthern bemerkbar macht. Darauf kam es in erster Linie an, wie aus der von uns gewählten Fassung wiederholt zu entnehmen ist.

581. J. W. Brühl: Über das spektrochemische Verhalten von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Äthenoidgruppen.

(Eingegangen am 15. Oktober 1908.)

Seitdem ich in einer zusammenfassenden Darstellung¹⁾ die spektrochemischen Erscheinungen zu ordnen versucht habe, welche bei Verbindungen mit konjugierten ungesättigten Atomgruppen bisher beobachtet worden waren, sind von Auwers, Harries, Klages, Perkin, van Romburgh, Reif, Semmler, Zelinsky und anderen wichtige Arbeiten speziell über Kohlenwasserstoffe der genannten Art erschienen. In der sehr überwiegenden Mehrzahl dieser neuen Untersuchungen sind die Ergebnisse, zu welchen ich nach den früher vorliegenden Erfahrungen gelangt war, bestätigt worden, einige Beobachtungen dagegen scheinen damit nicht übereinzustimmen; und dies veranlaßt mich heute zu einer erneuten Prüfung des Gegenstandes.

Bei den einfachsten hier in Betracht kommenden Körpern, nämlich den aliphatischen Dienkohlenwasserstoffen, haben sich die früheren Erfahrungen durchgehends bestätigt: Diene mit »isolierten« Äthenoidgruppen fand man stets optisch normal, Diene mit »konjugierten« Äthenoidgruppen zeigten dagegen ebenso ausnahmslos »Exaltationen«. Ein in letzterer Beziehung sehr wertvolles Beobachtungsmaterial hat neuerdings Hr. Reif²⁾ beigebracht. Derselbe hat im Laboratorium des Hrn. Grignard und nach dessen Magnesium-Verfahren aus Crotonaldehyd eine Reihe von 2,4-Alkenolen, und hieraus durch Wasserabspaltung von 2,4-Dienen dargestellt:



Sämtliche dieser Alkenole ergaben sich als optisch vollkommen normal, aber alle hieraus erhaltenen Diene als stark exaltierend.

Es war mein Wunsch, mich durch eigenen Augenschein von den hier vorliegenden fundamental wichtigen Verhältnissen zu überzeugen,

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 40, 878, 1153 [1907].

²⁾ J. Reif, diese Berichte 41, 2739 [1908]: Thèses, Lyon 1907.