

Bei dieser Untersuchung hatten wir nach einander uns der Hilfe der HHrn. Dr. Forni, v. Pestalozzi und v. Vecchiotti zu erfreuen, denen wir auch hier unseren besten Dank aussprechen.

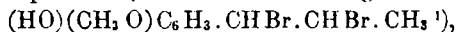
Bologna, 10. April 1910.

217. J. v. Braun: Über die leichte Bildung von Benzyläthern.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 19. April 1910.)

Bei einer Reihe von Verbindungen teils mehr, teils weniger komplizierter Natur, die der allgemeinen Formel $\text{Ar} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{X}$ resp. $\text{Ar} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{X}$ entsprechen (z. B. bei dem Isoeugenoldibromid,



dessen Äthyläther²⁾, dem *o*-Methyl-cumarsäuredibromid, *o*- $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ³⁾, dem *p*-Methoxychlorbenzyl-dibenzylketon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ ⁴⁾ usw.) ist in den letzten Jahren festgestellt worden, daß sie das Halogen in relativ lockerer Bindung enthalten und u. a. leicht gegen Reste von Alkoholen (OCH_3 , OC_2H_5 usw.) austauschen; an diese Beobachtungen sind auch gelegentlich Spekulationen angeknüpft worden über die Abhängigkeit dieser lockeren Bindung von der Natur des Restes X, sowie auch von der Substitution des aromatischen Kerns Ar. Daß sowohl die Natur von X als auch die Substitution in Ar auf die Haftfestigkeit des Halogens einen gewissen Einfluß ausüben müssen, ist ja zu erwarten; es scheint aber, als sei für die ausgesprochen lockere Bindung des Halogens vor allem ein bis jetzt noch nicht mit genügendem Nachdruck hervorgehobener Faktor maßgebend, nämlich die α -Stellung zum Benzolkern. Dies ergibt sich klar aus dem nachfolgend beschriebenen Verhalten des Benzylbromids und ähnlich einfach gebauter Verbindungen gegen Äthylalkohol und seine Homologen.

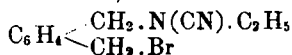
¹⁾ Auwers und Müller, diese Berichte **35**, 114 [1902].

²⁾ Hell und Bauer, diese Berichte **37**, 1128 [1904]; vergl. ferner analoge Fälle bei Pound, Amer. Chem. Soc. **24**, 327 [1902]; Zincke, Ann. d. Chem. **329**, 1 [1903]; Höring, diese Berichte **38**, 3464 [1905].

³⁾ Werner, diese Berichte **39**, 27 [1906].

⁴⁾ Hertzka, Monatsh. f. Chem. **26**, 227 [1905]; daselbst und auch Monatsh. f. Chem. **27**, 1 finden sich andere Beispiele zusammengestellt.

An eine Untersuchung dieser Verhältnisse ging ich infolge der in der nachstehenden Abhandlung mitgetheilten Beobachtungen, die mir darauf hinzuweisen schienen, daß Verbindungen, wie



beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol nicht nur die Cyangruppe gegen Wasserstoff, sondern auch — wenigstens partiell — das Brom gegen Äthoxyl austauschen. Als nun daraufhin unter analogen Bedingungen das Verhalten von Benzylbromid und *o*-Xylylbromid untersucht wurde, zeigte sich, was bis jetzt merkwürdigerweise noch nie beobachtet worden zu sein scheint, daß ein solcher Austausch des Broms in der That leicht erfolgt, auch dann, wenn die Schwefelsäure ganz weggelassen wird und man ein Gemisch von Wasser und Alkohol, deren Verhältniß in ziemlichen Grenzen variieren kann, benutzt. Die Umwandlung ist schon nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen des Bromids mit der zwei- bis dreifachen Menge von verdünntem Alkohol eine ziemlich weitgehende, nach 2 Stunden erreicht sie 70—80%. Zur Isolierung der neu gebildeten Verbindungen verdünnt man mit Wasser, nimmt das oben schwimmende Öl mit Äther auf, verdampft den Äther, setzt zur Bindung etwa unverbrauchten Bromids eine kleine Menge einer Base (z. B. Piperidin) zu, schüttelt nach kurzem Erwärmen mit verdünnter Säure aus und fraktioniert die Äther nach dem Trocknen über Chlorcalcium, wobei man sie fast sofort in analysenreinem Zustand erhält.

Auf diese Weise wurden z. B. die folgenden Äther rein dargestellt, von denen die zwei ersten bereits bekannt waren.

Benzyl-methyl-äther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, Sdp. 174¹⁾.

0.2101 g Sbst.: 0.6029 g CO_2 , 0.1579 g H_2O .

Ber. C 78.68, H 8.2.

Gef. » 78.3, » 8.35.

Benzyl-äthyl-äther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Sdp. 189²⁾.

0.1595 g Sbst.: 0.4625 g CO_2 , 0.1259 g H_2O .

Ber. C 79.41, H 8.82.

Gef. » 79.10, » 8.77.

o-Xylyl-äthyl-äther, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, pfefferminz-ähnlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 208—210°.

0.2375 g Sbst.: 0.6927 g CO_2 , 0.2063 g H_2O .

Ber. C 80, H 9.4.

Gef. » 79.6, » 9.65.

¹⁾ Bisherige Angaben über den Sdp.: 167—171°.

²⁾ Bisherige Angaben über den Sdp.: 185—186°.

Benzyl-allyl-äther, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_3H_5$, angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 204–205°.

0.1815 g Sbst.: 0.5374 g CO_2 , 0.1323 g H_2O .

Ber. C 81.08, H 8.1.

Gef. » 80.75, » 8.1.

Neben dem Benzylallyläther entsteht beim Kochen von Benzylbromid mit wäßrigem Allylalkohol in geringer Menge noch eine zweite Verbindung, die vollkommen geruchlos ist und sich mit Wasserdampf nicht verflüchtigt, was eine genaue Trennung der beiden ermöglicht. Sie destilliert unter 9 mm bei 150–152°, erstarrt nicht in der Kälte und liefert bei der Analyse Zahlen, auf deren Grund sich einstweilen über ihre Natur noch nichts sagen läßt.

0.1732 g Sbst.: 0.5293 g CO_2 , 0.1129 g H_2O . — 0.1748 g Sbst.: 0.5327 g CO_2 , 0.1143 g H_2O .

Gef. C 83.53, 83.11, H 7.24, 7.26.

Die Zusammensetzung kommt der einer Verbindung $C_{12}H_{12}O$ (ber. C 83.7, H 7) am nächsten, deren Entstehung aber sowohl aus Allylalkohol allein, als auch aus Allylalkohol und Benzylbromid ganz rätselhaft erscheint.

Auch mit mehrwertigen Alkoholen, wie Glykol und Glycerin, findet eine schnelle Reaktion statt, man erhält aber Gemische, die in weiten Grenzen sieden und offenbar durch ein- oder mehrmalige Substitution des Wasserstoffs durch den Benzylrest entstehen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß das Benzylbromid in Bezug auf seine Ätherifizierbarkeit das Endglied in der Reihe: $(C_6H_5)_3CBr$, $(C_6H_5)_2CHBr$, $C_6H_5 \cdot CH_2Br$ bildet, denn die erstere von diesen Verbindungen wird bekanntlich schon in der Kälte durch Alkohol — allerdings durch absoluten — in den zugehörigen Äther verwandelt. Ist in α -Stellung zum Brom nicht ein einziger aromatischer Rest vorhanden, so erlischt auch die Reaktionsfähigkeit gegen Alkohole: Phenyl-äthylbromid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, beispielsweise ¹⁾ kann stundenlang ohne Veränderung mit Alkohol behandelt werden, ganz entsprechend der Tatsache, daß nur das α - und nicht das β -Bromatom in den eingangs erwähnten Dibromiden des Isoeugenols und analoger Verbindungen zum Austausch gegen Reste .OR befähigt ist.

¹⁾ Die Verbindung läßt sich bequem aus dem käuflichen Phenyläthylalkohol und Bromwasserstoffsäure bereiten.