

blieben, die beim Erkalten sofort erstarrte. Ihre Menge wurde auf 0.5—0.75 g geschätzt.

Die Siedepunkte der beiden Destillate ließen vermuten, daß in ihnen Salicylsäuremethylester und das 1.4-Dimethyl-cumaranon vorlagen, und die nähere Untersuchung bestätigte dies. Der Rückstand schmolz nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 77—78°, war also der *O*-Methyläther des Ausgangsmaterials. Dies wurde auch durch direkten Vergleich mit einem auf anderem Wege dargestellten Präparat bestätigt.

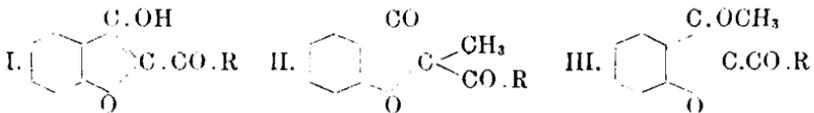
Greifswald, Chemisches Institut.

### 129. K. Auwers: Über Darstellung von *O*-Alkyl- und *C*-Alkyl-Derivaten.

(Eingegangen am 26. März 1912.)

Man ist im allgemeinen gewohnt, bei Anwendung von Halogenalkylen wie von Dialkylsulfaten die gleichen Alkylierungsprodukte zu erhalten, nur daß in bestimmten Fällen die Sulfate kräftiger wirken als die Haloide und manche Verbindungen liefern, die sich mit Halogenalkylen nicht gewinnen lassen.

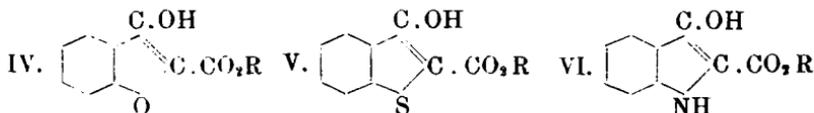
In der vorhergehenden Mitteilung ist dargelegt worden, daß im Gegensatz zu dieser Regel aus den Oxyketonen der Formel I ver-



schiedene Methyl-derivate entstehen, je nachdem man die Alkylierung mit Jodmethyl und Natrium in alkoholischer oder mit Dimethylsulfat und Alkali in wäßriger Lösung vornimmt. Im ersten Falle bilden sich *C*-Methyl-Derivate (II), die sofort weiter zerfallen, im zweiten beständige *O*-Methyläther (III).

Zur Aufklärung der Konstitution einzelner Produkte, die bei dieser Untersuchung gewonnen worden waren, wurden einige Versuche zur Methylierung des Cumaranon-carbonsäureesters oder richtiger 2-Oxy-cumaron-1-carbonsäureesters angestellt. Dabei zeigte sich der gleiche Unterschied, und dies gab Veranlassung zu prüfen, wieweit es sich hier um eine allgemeine Reaktion handle, d. h. in welchen Fällen man auf die angegebene Weise nach Belieben *O*- oder *C*-Alkylderivate darstellen könne.

Festgestellt ist zunächst, daß Verbindungen, die nach den Typen:



gebaut sind, durch Dialkylsulfat und wäßriges Alkali leicht und glatt in die entsprechenden *O*-Äther übergeführt werden. Die Ausbeuten sind in allen Fällen gut; isomere *C*-Derivate entstehen daneben entweder gar nicht oder nur in ganz untergeordneter Menge.

Die *C*-Alkylierungsprodukte  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O(S)} \end{matrix} \begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{CO}_2\text{R}' \end{matrix}$  erhält man da-

gegen, wenn man jene Ester in alkoholischer Lösung mit Halogenalkyl und Natriumalkoholat behandelt<sup>1)</sup>. Diese Reaktion verläuft jedoch im allgemeinen weniger glatt, denn je nach der Natur des angewandten Esters und Halogenalkyls bilden sich daneben kleinere oder größere Mengen der *O*-Äther, unter Umständen überwiegt sogar das *O*-Produkt.

Die nähere Beschreibung dieser Versuche und der dabei gewonnenen Produkte, deren Verhalten manches Interessante bietet, soll nach Abschluß einiger noch ausstehender Versuchsreihen erfolgen.

Die bisher über diesen Gegenstand angestellten Versuche hatten den Zweck, den Verlauf, den die Reaktion in jedem einzelnen Falle nimmt, mit möglichster Genauigkeit festzustellen und Vorschriften für die Darstellung der einzelnen Verbindungen auszuarbeiten. Dagegen ist noch nicht experimentell geprüft worden, ob der Unterschied in der Wirkung der beiden Verfahren durch die Verschiedenheit des Alkylierungsmittels oder durch die des Mediums und der sonstigen Reaktionsbedingungen verursacht wird. Namentlich die Arbeiten von Herzig und Erthal<sup>2)</sup> über die Alkylierung mehrwertiger Phenole unter verschiedenen Umständen legen es nahe, auch mit der zweiten Möglichkeit zu rechnen.

Es sollen daher vergleichende Versuche zur Lösung dieser Frage ausgeführt werden, zumal man erst nach ihrer Beantwortung an eine Erklärung der beobachteten Erscheinungen herantreten kann.

Während die Ausdehnung dieser Arbeit auf andere heterocyclische Verbindungen vielleicht noch in dem einen oder anderen Fall zu praktisch brauchbaren Ergebnissen führen wird, scheint dies bei

<sup>1)</sup> Ob dies auch für die Indoxylsäureester zutrifft, läßt sich noch nicht sagen, da die betreffenden Versuche noch nicht zu Ende geführt worden sind.

<sup>2)</sup> Vergl. M. 27, 781 [1906]; 31, 827 [1910]; 32, 491 [1911].

acyclischen Substanzen nach einigen vorläufigen Versuchen nicht der Fall zu sein. Namentlich hat sich bisher die Hoffnung,  $\beta$ -Diketone und ähnliche Verbindungen mit Hilfe von Dimethylsulfat glatt in *O*-Äther überführen zu können, nicht erfüllt. Ein Versuch mit Acetyl-aceton verlief gänzlich negativ, während aus Benzoyl-aceton zwar das gewünschte Produkt gewonnen wurde, jedoch in unbefriedigender Ausbeute.

Als Beispiel diene folgender Versuch: Zu einer Auflösung von Benzoyl-aceton in überschüssiger Kalilauge fügte man allmählich Dimethylsulfat, wobei das Gemisch auf der Maschine geschüttelt wurde. Nach etwa 6 Stunden wurde das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, der Auszug mit 4-prozentiger Lauge einmal durchgeschüttelt, getrocknet und rektifiziert. Nachdem der Äther abdestilliert war, begann der Rückstand unter einem Druck von 16 mm von etwa 100° an zu sieden, worauf das Thermometer langsam bis 156° stieg. Von 156—159° gingen etwa 1.5 ccm über. Bei der zweiten Destillation erhielt man unter dem gleichen Druck eine Hauptfraktion bei 97.5—99.5° und eine zweite bei 154—155°.

Das erste Produkt erwies sich als Phenyl-äthyl-keton, das durch Spaltung des *C*-Methyl-benzoylacetons,  $C_6H_5.CO.CH(CH_3).CO.CH_3$ , entstanden war.

Der zweite Körper war der Analyse zufolge ein methyliertes Benzoyl-aceton.

0.1989 g Sbst.: 0.5490 g  $CO_2$ , 0.1284 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{12}O_2$ . Ber. C 75.0, H 6.8.

Gef. » 75.3, » 7.2.

Eine Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel bewies, daß ein *O*-Methyläther vorlag; es konnten somit nur noch die beiden Formeln: I.  $C_6H_5.CO.CH:C(OCH_3).CH_3$  und II.  $C_6H_5.C(OCH_3):CH.CO.CH_3$  in Frage kommen. Nun entsteht nach Claisen<sup>1)</sup> aus Benzoyl-aceton, Orthoameisensäure-äthylester, Alkohol und Eisenchlorid ein *O*-Äthyl-derivat, das der Verbindung I entspricht. Es ist daher wohl anzunehmen, daß auch im vorliegenden Falle das Methyl an das gleiche Sauerstoffatom getreten ist, der erhaltene Körper also das niedrigere Homologe der Claisenschen Verbindung ist. Dazu stimmen auch die für Siedepunkt und Dichte gefundenen Werte:

	Siedepunkt	Dichte
Methylderivat . . .	154—155° (16)	1.0682 $\left(\frac{15.6}{4}\right) = 1.065 \left(\frac{20}{4}\right)$
Äthylderivat . . .	162—164° (13)	1.058 $\left(\frac{15}{15}\right) = 1.053 \left(\frac{20}{4}\right)$

<sup>1)</sup> B. 40, 3909 [1907].

Daß auch das optische Verhalten der Substanz mit der angenommenen Formel in Einklang steht, soll bei anderer Gelegenheit gezeigt werden.

Wenn sich auch möglicherweise die Ausbeuten an *O*-Alkylderivat durch Abänderung der Versuchsbedingungen steigern lassen werden, so wird doch schwerlich die Alkylierung mit Dialkylsulfaten bei diesen Körpern mit dem bequemen und ergiebigen Claisenschen Verfahren in Wettbewerb treten können, da diese *O*-Äther empfindlich gegen Alkalien und Säuren sind, und daher bei der langen Dauer des Prozesses ein Teil der eventuell gebildeten Äther bereits zersetzt werden wird.

Erwähnt sei noch, daß ein Versuch, Benzoylacetone nach der Methode von Japp und Klingemann zu methylieren, nicht anders verlief als die von Claisen und Lowman<sup>1)</sup> in der gewöhnlichen Weise ausgeführte Äthylierung, denn obwohl bei jenem Verfahren eine Lösung von Natriumäthylat ganz allmählich zu der siedenden Lösung des Ketons und des Jodalkyls hinzutropft, also nie ein größerer Überschuß von Alkali vorhanden ist, trat doch fast völlige Spaltung ein, und Phenyl-äthyl-keton bildete bei weitem das Hauptprodukt der Reaktion.

Greifswald, Chemisches Institut.

### 130. Bror Holmberg: Über optisch-aktive Methyl-phenyl-carbinole.

(Eingegangen am 25. März 1912.)

Untersuchungen von A. Michael, W. Lossen und anderen bei *cis-trans*-Isomeren und namentlich von P. Walden, E. Fischer und Al. Mc Kenzie bei optisch-aktiven Verbindungen haben gezeigt, daß bei vielen Reaktionen, bei denen Eingriffe an einem Kohlenstoffatom, welches Träger der Isomerie ist, gemacht werden, häufig die verschiedenen Umsetzungen von einem Konfigurationswechsel begleitet sind. Die Auffassung der Valenz als im Raume starr gerichtete Kräfte führt in solchen Fällen zu vielen Widersprüchen und muß daher aufgegeben werden. Die van't Hoff-Le Belsche Vorstellung über die räumliche Verteilung der Atome im fertigen Molekül braucht dadurch nicht beeinträchtigt zu werden, jedenfalls nicht insofern, als es sich um optische Isomerie handelt. Jedoch macht die Tatsache,

<sup>1)</sup> B. 21, 1151 (1888).