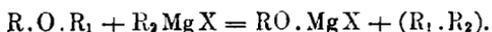


110. Ernst Späth: Über Äther-Spaltung und Ersatz von Alkoxyll durch Alkyl mittels Alkyl-magnesiumhaloiden.

(Eingegangen am 6. Februar 1914.)

Im ersten Hefte der Berichte 1914 erschienen die Arbeiten von A. E. Tschitschibabin und S. A. Jelgasin »Zur Frage der Ersetzbarkeit des Äthoxyll durch Radikale«, ferner von H. Simonis und P. Remmert »Einwirkung von Grignardschem Reagens auf Alkoxyllgruppen«. Da ich mich schon seit längerem mit diesen Fragen beschäftigte und die Resultate dieser Untersuchung in der vorjährigen »Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte« referierte, möchte ich zur Wahrung der Priorität kurz berichten, wie weit die Arbeit damals gediehen war¹⁾.

Läßt man auf einen Äther ein Alkyl-(aryl)-magnesiumhaloid einwirken, so findet, wie bereits in einzelnen Fällen und zwar von V. Grignard²⁾ an Phenoläthern und von A. E. Tschitschibabin³⁾ und Bodroux⁴⁾ am Orthoameisensäure-äthylester behufs Herstellung von Aldehyd-acetalen vor einigen Jahren beobachtet wurde, folgende Umsetzung statt:



Indes konnte ich zeigen, daß diese Spaltung fast alle ätherartigen Verbindungen geben, wenn auch in Bezug auf die Geschwindigkeit der Umsetzung beträchtliche Unterschiede wahrgenommen wurden. Weniger günstig liegen die Verhältnisse, wenn durch diese Reaktion Ersatz von Alkoxyll gegen Alkyl vorgenommen werden soll, da einerseits nicht immer das gewünschte Radikal des Äthers zur Verkettung verfügbar bleibt, sondern gewöhnlich das stärker saure zur Bildung der Verbindung RO.MgX benötigt wird, andererseits, wie ich schon in einer früheren Abhandlung⁵⁾ zeigen konnte, die Verknüpfung der wohl intermediär anzunehmenden freien Radikale keineswegs in allen Fällen stattfindet. Da die verschiedenen Äther ungleich reagierten, hebe ich hier einige markante Reaktionstypen heraus. Vorausgeschickt sei, daß die Umsetzung um so rascher verläuft, je mehr Alkoxyllgruppen an einem Kohlenstoffatom halten und je saurer die zur Bildung des Äthers verwendeten Alkyle sind.

¹⁾ Eine ausführliche Publikation eines Teiles dieser Untersuchungen wurde am 18. Dezember 1913 der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt.

²⁾ V. Grignard, C. r. **151**, 359 [1910].

³⁾ A. E. Tschitschibabin, B. **37**, 186 [1904].

⁴⁾ Bodroux, C. r. **138**, 92 [1904].

⁵⁾ M. **34**, 1967 [1913].

Die einfachen und aliphatischen Äther werden daher nur bei höherer Temperatur und langsam gespalten. Untersucht wurde der Isoamyläther und der Äthyläther des 2-Methyl-5-oxy-hexans. Bei Acetalen von Aldehyden und Ketonen führt die Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloiden zu Äthern primärer, sekundärer oder tertiärer Alkohole, je nachdem man ein Acetal des Formaldehyds, eines beliebigen Aldehyds oder Ketons verwendet. Substituierte Acetale geben bei derselben Reaktion substituierte Äther, die zu verschiedenen Synthesen geeignet sind. So gelang eine Darstellung der oft schwer zugänglichen substituierten Acetaldehyde, wenn man den aus Äthoxy-acetal und Alkyl(aryl)magnesiumhaloid gewonnenen Äther $C_2H_5O.CH_2.CH(OC_2H_5).R$ mit verdünnter Schwefelsäure verseift. So wurde z. B. *p*-Methyl-phenyl-acetaldehyd, eine bei 10 mm Druck und 96—98° siedende, eigenartig riechende Substanz, hergestellt. Aus Chlor- und Brom-acetal lassen sich leicht auf ähnliche Weise symmetrische Stilbene¹⁾ gewinnen. Bei Aryl-alkyl-äthern konnte ich die Beobachtungen V. Grignards bestätigen. Daher bietet die letztthin veröffentlichte Arbeit von H. Simonis und P. Remmert keineswegs etwas Neues. Bei Äthern mehrwertiger Phenole gelang es mir, eine stufenweise Verseifung durchzuführen. Auch reine Phenyläther, die ja bekanntlich den verschiedenen aufspaltenden Agenzien widerstehen, werden durch Alkylmagnesiumhaloide gespalten. Der Oxymethylenring wird geöffnet. Gemischte Äther von aromatischen und aliphatischen Alkoholen geben zum Teil infolge Alkylverkettung Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, zum Teil aromatische Alkohole.

Zum Schlusse möchte ich noch eine Angabe von H. Simonis und P. Remmert richtigstellen, die nach Beobachtungen V. Grignards²⁾ und auch von mir³⁾ unwahrscheinlich erschien. Diese beiden Forscher erhielten aus Phenetol und Methylmagnesiumjodid neben Phenol »Ströme von Propan«. Beim Wiederholen dieses Versuches bekam ich ein Gas, das nicht das verlangte Molekulargewicht 44.06, sondern nur 34.66 hatte und daher keineswegs als Propan, sondern als Gemisch mehrerer Kohlenwasserstoffe anzusprechen ist.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes wurde durch Ermittlung der Ausströmungsgeschwindigkeit in früher beschriebener Weise⁴⁾ vorgenommen. Die Ausströmungszeiten für das entwickelte Gas waren 10.3, 10.3, 10.3 im Mittel 10.3 Sekunden, für Luft 9.4 Sekunden. Das daraus berechnete Molekulargewicht beträgt 34.66.

¹⁾ Ernst Späth, M. 1914. ²⁾ V. Grignard, C. r. 151, 359 [1910].

³⁾ E. Späth, M. 34, 1969 [1913].

⁴⁾ M. 34, 1973 [1913].

Daraus geht hervor, daß eine Ausarbeitung dieser Einwirkung zur quantitativen Bestimmung von Alkoxygruppen unmöglich und auch unnötig erscheint, da wir in der Methode von Zeisel eine Bestimmung von organischen Gruppen besitzen, die an Einfachheit und Eleganz kaum von einer anderen übertroffen wird.

Wien, I. Chem. Institut der Universität.

**11. Emil Fischer und Hermann O. L. Fischer:
Über Carbomethoxy-Derivate der Oxysäuren. II.: Derivate der
Glykolsäure und Milchsäure.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Februar 1914.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ ist bereits erwähnt, daß die Glykolsäure sich auf ähnliche Art, wie die Mandelsäure carbomethoxylieren läßt. Wir haben seitdem die Reaktion genauer studiert und ein Verfahren ermittelt, welches Carbomethoxy-glykolsäure in leidlicher Ausbeute und in reinem Zustande liefert. Es beruht auf der Wechselwirkung zwischen Säure, Chlorkohlensäure-methylester und Dimethylanilin, von denen die beiden letzteren in erheblichem Überschuß angewendet werden. Das Reaktionsprodukt ist ein dickes Öl, das kaum Säure enthält, denn es löst sich weder in Wasser, noch in verdünntem Alkalibicarbonat. Wir sind der Ansicht, daß es zum erheblichen Teil aus Säureanhydriden besteht, wahrscheinlich aus einem gemischten Anhydrid der Carbomethoxy-glykolsäure und der Methylkohlensäure, da es in andren Fällen gelungen ist, solche Anhydride in reinem Zustande zu isolieren²⁾. Wir haben im vorliegenden Falle auf ihre Isolierung keinen Wert gelegt, weil das Öl keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

¹⁾ B. 46, 2659 [1913].

²⁾ Vergl. E. Fischer und H. Strauss, B. 47, 319 [1914], ferner D. R.-P. 117267 von Knoll & Co. [1899], sowie A. Einhorn und R. Seuffert, B. 43, 2988 [1910].

In der Mitteilung von Fischer und Strauss wird von dem schön krystallisierten Anhydrid der Tricarbomethoxy-phloroglucincarbonsäure und der Methylkohlensäure gesagt, daß es das erste derartige gemischte Säureanhydrid zu sein scheine. Da in dem Satz durch ein Versehen das Wort »krystallisiert« ausgelassen wurde, so kann er zu der irrümlichen Auffassung führen, daß allgemein die Existenz von Anhydriden der Alkylkohlensäure noch unsicher sei. Demgegenüber betone ich ausdrücklich, daß in dem eben erwähnten Patent