

Es ging neben Ammoniak Pyridin über. Besonders angereichert war dieses in den ersten Anteilen des Destillats. Das Kondensat roch stark nach Pyridin. Man neutralisierte mit Salzsäure und versetzte mit Kupfersulfat- und Ammoniumrhodanid-Lösung. Es fiel ein leuchtend grüner Niederschlag von $(\text{CuPy}_2)(\text{SCN})_2$ ⁹⁾ aus. Man isolierte das Pyridin als Quecksilberdoppelsalz. Zu diesem Zweck versetzte man das Destillat zur Neutralisation des Ammoniaks mit so viel Salzsäure, daß es gegen Lackmus sauer reagierte, und fällte dann mit wäßriger Sublimat-Lösung im Überschuß das Quecksilberchlorid-Pyridin, $3 \text{HgCl}_2, 2 \text{Py}$ ¹⁰⁾, in feinen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt war nach dem ersten wie zweiten Umkrystallisieren aus heißem Wasser 194–195°. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte ein aus reinem Pyridin und Sublimat hergestelltes Präparat, auch in der Mischprobe.

Zur weiteren Identifikation wurde das Quecksilbersalz mit Natronlauge destilliert, das Destillat salzsauer gemacht und mit Platinchlorwasserstoffsäure als Chloroplatinat gefällt. Schmp. 240–243° (unt. Zers.)¹¹⁾.

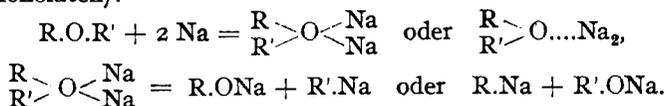
0.0961 g Sbst.: 0.0330 g Pt. — $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 34.36. Gef. Pt 34.34.

321. Paul Schorigin: Über die Zersetzung von Äthern durch metallisches Natrium, II.: Über die relative Bindefestigkeit verschiedener Radikale am Sauerstoffatom.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 9. August 1924.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ hatte ich gezeigt, daß viele Äther (besonders die aromatischen und fett-aromatischen) beim Erwärmen mit metallischem Natrium zersetzt werden. Als Hauptprodukte entstehen dabei einerseits die Phenole (bzw. Alkohole), andererseits die Kohlenwasserstoffe. Bezüglich des Mechanismus dieser Reaktion wurde von mir folgende Erklärung vorgeschlagen: Die Na-Atome lagern sich zuerst an das Sauerstoffatom, dann wird die Bindung des einen Radikals mit dem Sauerstoff gelöst, und die Na-Atome verbinden sich mit beiden einwertigen Resten; es entsteht dabei ein Gemisch von metall-organischen Na-Verbindungen und Na-Phenolaten (bzw. Alkoholaten):



Sind die beiden Radikale R und R' voneinander verschieden, so kann die Sprengung der Sauerstoffbindungen im allgemeinen nach 2 Richtungen erfolgen: $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ und $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$. In den Reaktionsbedingungen werden die Na-organischen Verbindungen weiter zersetzt unter Bildung von 1 Mol. eines gesättigten und von 1 Mol. eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes, z. B.: $2 \text{Na.C}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{Na}$, oder unter Bildung von 1 Mol. eines Kohlenwasserstoffes vom doppelten Molekulargewicht des Radikals,

⁹⁾ Spacu, C. 1922, IV 737. ¹⁰⁾ Gmelin-Kraut 5, 2, II 921.

¹¹⁾ Ladenburg, A. 247, 5.

¹⁾ I. Mitteilung: B. 56, 176 [1923]; in dieser Abhandlung finden sich folgende Druckfehler: S. 178, 1., 3. und 4. Zeile von oben in den Klammern steht: $t^\theta > 160^\circ$, und weiter: $t^\theta > 180^\circ$, $t^\theta > 220^\circ$; statt dessen ist zu lesen: $t^\theta \leq 160^\circ$, $t^\theta \leq 180^\circ$, $t^\theta \leq 220^\circ$.

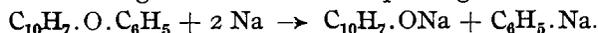
z. B.: $2 \text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + 2 \text{Na}$, oder sie verwandeln sich in Kohlenwasserstoffe RH (bzw. R'H) durch Umsetzen mit Wasser, welches wahrscheinlich infolge einer Zersetzung von Äthern unter Bildung von hochmolekularen, pechartigen Kondensationsprodukten ausgeschieden wird: $\text{R} \cdot \text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{R} \cdot \text{H} + \text{NaOH}$.

Die Anwendung dieser Reaktion auf gemischte Äther R.O.R' schien mir geeignet zu sein, die relative Haftfestigkeit von verschiedenen Radikalen R und R' am Sauerstoff zu prüfen: Je fester das eine oder das andere Radikal am O gebunden ist, desto mehr müßte sich vom betreffenden Phenolat (bzw. Alkoholat) bilden; im umgekehrten Verhältnis müßten die Mengen von dabei gebildeten entsprechenden Kohlenwasserstoffen zueinander stehen. Um diese Vorstellungen experimentell zu prüfen, habe ich die Zersetzung von folgenden gemischten Äthern durch Na untersucht: 1. α -Naphthyl-phenyl-äther, $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, 2. β -Naphthyl-phenyl-äther, $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, 3. α, β -Dinaphthyläther, $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\beta$, 4. β -Naphthyl-benzyl-äther, $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, 5. Benzyl-phenyl-äther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, 6. Benzyl-äthyl-äther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Weiter wurden noch die Zersetzungen von Diisooamyläther, $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$, und von gewöhnlichem Äthyläther, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, durch Na untersucht. Dazu gesellen sich die früher²⁾ von mir untersuchten Zersetzungen von: α -Naphthyl-äthyl-äther, $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, β -Naphthyl-äthyl-äther, $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (diese Versuche wurden jetzt wiederholt, um die Ausbeute an Alkohol zu bestimmen), und von Phenetol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Mit den Naphthyläthern wurden folgende Ergebnisse erhalten: 1. α -Naphthyl-phenyl-äther zersetzt sich beim Erwärmen mit Na-Draht im H-Strome schon bei 140° , und es bildet sich dabei ein Gemisch von Phenol und α -Naphthol (Molarverhältnis 5:1) einerseits und von Benzol und Naphthalin (Molarverhältnis 1:10) andererseits. Daraus ergibt sich, daß der α -Naphthyl-Rest viel schwächer als der Phenyl-Rest am Sauerstoff haftet, weil sich die Spaltung hauptsächlich in der Richtung vollzieht:



nur untergeordnet erfolgt auch die andere Spaltung:



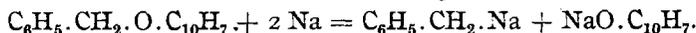
2. β -Naphthyl-phenyl-äther gibt ähnliche Resultate: Phenol und β -Naphthol im mol. Verhältnis 7:1 und Benzol und Naphthalin im mol. Verhältnis 1:8.

3. α, β -Dinaphthyläther ergab keine eindeutigen Resultate; denn daraus entstand ein untrennbares Gemisch von α - und β -Naphthol neben Naphthalin und einer großen Menge von auch im Vakuum nicht ohne Zersetzung destillierbaren Produkten. Es fehlt aber meines Wissens noch an zuverlässigen Methoden, α - und β -Naphthol quantitativ voneinander zu trennen oder ihre relative Menge zu bestimmen. Aus der Tatsache aber, daß bei der Zersetzung der beiden Naphthyl-phenyl-äther das α -Isomere in relativ größerer Menge Naphthol liefert als das β -Isomere, kann man indirekt (und daher nur mit geringer Sicherheit) schließen, daß der α -Naphthyl-Rest fester am Sauerstoff haftet als der β -Rest.

4. β -Naphthyl-äthyl-äther lieferte β -Naphthol und Alkohol (mol. Verhältnis 4:1) und Kohlenwasserstoffe: Naphthalin, Äthan und Äthylen (mol. Verhältnis von Naphthalin zu Äthan + Äthylen = 1:3.3).

²⁾ loc. cit.

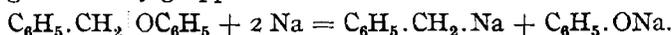
5. β -Naphthyl-benzyl-äther gibt nur β -Naphthol und Toluol; weder Benzylalkohol noch Naphthalin werden dabei erhalten. Die Spaltung erfolgt also ausschließlich nach der Gleichung:



Nebenbei findet eine Carbinol-Umlagerung vom Ausgangs-Äther zu β -Naphthyl-phenyl-carbinol statt (darüber vergl. meine folgende Abhandlung).

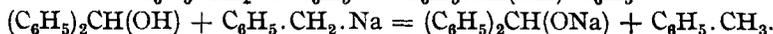
Mit Phenyläthern wurden folgende Resultate erhalten:

1. Phenyl-benzyl-äther ergab nur Phenol und Toluol (neben Spuren von Benzol); dabei wurde keine nachweisbare Menge von Benzylalkohol erhalten. Die Spaltung erfolgt also ausschließlich unter Aufheben der O-Bindung der Benzylgruppe:

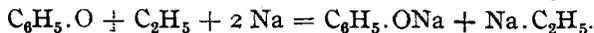


Die Zersetzung beginnt bereits bei 39° (Schmp. des Äthers), verläuft aber bei dieser Temperatur zu langsam; beim Erwärmen in einem zugeschmolzenen Rohre bis auf 100° vollzieht sie sich jedoch genügend rasch, und der Inhalt des Rohres nimmt eine prachtvolle granat-rote Farbe an, welche der Farbe einer Permanganat-Lösung zum Verwechseln ähnlich ist; man hat den Eindruck, als ob ein Metalldraht in eine erstarrte Permanganat-Lösung eingetaucht sei. Beim Öffnen des Rohres verschwindet diese Farbe allmählich in Berührung mit der Luft, ebenfalls beim Behandeln mit CO_2 (unter Selbsterwärmung); beim Zufügen vom absol. Äther erhält man eine Lösung, deren Farbe rasch von Rot nach Blau, Grün und Gelb umschlägt; schließlich wird sie fast farblos. Die Ursache dieser Erscheinungen ist zweifellos die oben formulierte intermediäre Bildung von Benzyl-natrium, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Na}$, welches nach W. Schlenk und J. Holtz³⁾ granat-rot ist und eine dunkelrote ätherische Lösung gibt.

Parallel mit dieser Zersetzung findet eine weitere interessante Reaktion statt: die Umlagerung des Phenyl-benzyl-äthers zu Benzhydrol (Näheres darüber siehe in meiner folgenden Abhandlung). Eine ähnliche Umlagerung kann auch in anderen Fällen stattfinden, wie ich sie auch bei Benzyl-äthyl- und Benzyl- β -naphthyl-äther tatsächlich konstatiert habe; im direkten Zusammenhange damit steht wahrscheinlich das regelmäßige Auftreten von Kohlenwasserstoffen RH bei diesen Reaktionen; im vorliegenden Falle bildet sich z. B. eine beträchtliche Menge von Toluol, wahrscheinlich durch Umsetzen von Benzyl-natrium mit Benzhydrol:



2. Phenetol liefert fast ausschließlich Phenol neben einer sehr geringen Menge Alkohol; als Kohlenwasserstoffe wurden dabei Äthan und Äthylen erhalten; die Bildung von Benzol wurde nicht konstatiert. Das beweist, daß die Spaltung fast ausschließlich in der Richtung erfolgt:



Benzyl-äthyl-äther gibt bei der Zersetzung mit Na Äthylalkohol und ein untrennbares Gemisch einer kleinen Menge von Benzylalkohol mit einer viel größeren Menge von Phenyl-äthyl-carbinol (entstanden durch Carbinol-Umlagerung von Benzyl-äthyl-äther, darüber vergl. meine folgende Abhandlung); als Kohlenwasserstoffe entstehen Toluol und Äthylen (zweifel-

³⁾ B. 49, 603 [1916].

los auch Äthan, das jedoch nicht isoliert wurde). Obgleich Benzylalkohol nicht als solcher isoliert wurde, kann man gleichwohl seine Menge im Gemisch mit Phenyl-äthyl-carbinol indirekt, nämlich durch das spez. Gewicht, den H- und (OH)-Gehalt des Gemisches annähernd ermitteln; dabei ergibt sich, daß Äthylalkohol in relativ größerer molekularer Menge als Benzylalkohol entsteht, und daß die Äthylgruppe fester als die Benzylgruppe am Sauerstoff haftet. Auch andere Erwägungen führen uns zum gleichen Schluß: Bei der Zersetzung von Äthyläthern (Phenetol und Naphthyl-äthyl-äther) erhält man gewisse Mengen von Äthylalkohol, währenddessen die entsprechenden Benzyläther (Benzyl-phenyl- und Benzyl-naphthyl-äther) keinen Benzylalkohol liefern (siehe oben); Äthyläther, $(C_2H_5)_2O$, für sich allein erhitzt, wird erst oberhalb 500° merklich zersetzt⁴⁾, Dibenzyläther dagegen zersetzt sich teilweise schon beim Destillieren, d. h. bei 295° ⁵⁾. Die einfachen theoretischen Betrachtungen bestätigen ebenfalls die oben angeführte Schlußfolgerung: Die Benzylgruppe ist nämlich allgemein als eine solche von abgeschwächter Valenz bekannt, und darum kann sie nicht fest am Sauerstoff haften.

Diäthyläther wird durch Na beim 5-stdg. Erhitzen auf $200-340^{\circ}$ im zugeschmolzenen Rohre vollständig zersetzt⁶⁾; beim Öffnen des Rohres entweicht stürmisch eine große Menge von Gasen, bestehend aus Äthylen

⁴⁾ Nef, A. 318, 199. ⁵⁾ Lowe, A. 241, 374.

⁶⁾ Nach Durand (C. r. 172, 70; C. 1921, I 665; im Original ist mir diese Abhandlung leider auch jetzt noch unzugänglich; das Referat im „Zentralblatt“ ist mir erst nach dem Abdruck meiner I. Mitteilung zugänglich geworden; übrigens hatte ich die ersten Beobachtungen über die Zersetzung von Äthern durch Na bereits im Jahre 1910 gemacht, als ich die Zersetzung von Äthern durch $Na.C_2H_5$ studierte und die betreffenden Äther durch Destillation über Na zu reinigen suchte) soll siedender Äther durch Na nur wenig, lebhafter schon durch flüssige K-Na-Legierung angegriffen werden. Das widerspricht aber der allgemeinen Erfahrung, nach der weder bei mehrmonatigem Stehen, noch beim Destillieren über Na-Draht eine Einwirkung erfolgt. Ich habe auch die Versuche mit flüssiger K-Na-Legierung (in H-Atmosphäre) angestellt und ebenfalls (beim Stehen während 7 Tagen und beim Kochen während 5 Stdn.) keine Einwirkung konstatiert; sogar durch die äußerst empfindliche Jodoform-Reaktion konnte keine Spur von Alkohol nachgewiesen werden. Daraus muß man schließen, daß weder Na, noch K-Na-Legierung auf Äthyläther bei seiner Siedetemperatur einwirken.

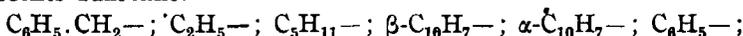
Ebenso unzutreffend sind die Angaben von Hrn. Durand bezüglich des Diisoamyläthers; dieser Äther soll nach ihm langsam in der Kälte, rasch in der Hitze mit Na reagieren, bei Anwendung von K-Na-Legierung soll das Gefäß schon in der Kälte in wenigen Minuten von einem dicken Brei von Alkali-amylaten erfüllt sein. Man erhält zwar alle diese Erscheinungen mit gewöhnlichem, wenig gereinigtem Isoamyläther, sie sind jedoch offenbar nur durch Beimengungen bedingt; denn sorgfältig gereinigter Isoamyläther (Kahlbaumsches Präparat wurde z. B. mehrmals über Na destilliert, dann während einiger Stunden mit Na-Draht am Rückflußkühler gekocht und noch einige Male über Na destilliert) wird bei Siedehitze durch Na nicht angegriffen. Auch bei mehrstündigem Kochen des Isoamyläthers mit flüssiger K-Na-Legierung (im H-Strome) blieb die Legierung vollkommen intakt und blank; bei diesem Versuche wurde der H-Strom aus dem Reaktionskolben (mit Rückflußkühler) durch Br geleitet, wobei keine Bildung von Bromiden konstatiert wurde.

Weiter fand Hr. Durand, daß Anisol und Phenetol bei Siedehitze lebhaft mit Na reagieren, und daß Diphenyläther durch geschmolzenes Na verkohlt wird. Auch das trifft nicht zu: Vollkommen reines Phenetol reagiert mit Na mit merklicher Geschwindigkeit erst beim Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren oberhalb 200° (der Siedepunkt des Phenetols liegt bei 168°), und der Diphenyläther wird bei vorsichtiger Leitung

und wahrscheinlich Äthan und H; beim Verarbeiten des festen Rückstandes im Rohr (die Flüssigkeit ist vollkommen verschwunden) gelingt es schließlich, einige Tropfen Äthylalkohol zu erhalten; weitaus die größte Menge des Na-Alkoholats wird aber offenbar bei der Versuchstemperatur zersetzt⁷⁾.

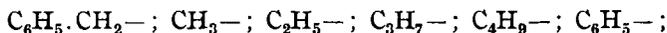
Diisoamyläther, $(C_5H_{11})_2O$, wird durch Na erst beim Erwärmen während mehrerer Stunden in zugeschmolzenen Röhren bis auf 330—360°, also merklich schwerer als Äthyläther, vollkommen zersetzt; als Reaktionsprodukte bilden sich dabei γ -Amylen, Trimethyl-äthylen und Isopentan; Isoamylalkohol wurde dabei nicht erhalten⁸⁾.

Aus dem Vergleich der relativen Stabilität von Diäthyl- und Diisoamyläther kann man schließen, daß die Isoamylgruppe fester als die Äthylgruppe am Sauerstoff haftet. Alle mitgeteilten Resultate geben uns nun die Möglichkeit, die untersuchten Radikale bezüglich ihrer relativen Haftfestigkeit am O-Atom in folgende Reihe zu ordnen, wobei diese Festigkeit von links nach rechts zunimmt:

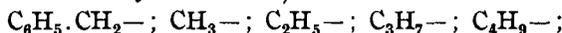


dabei bleibt jedoch die relative Lage der α - und β -Naphthyl-Reste zueinander ziemlich unsicher.

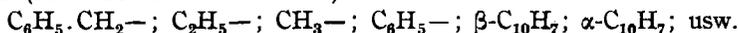
Wenn man diese Reihe mit den anderen ähnlichen Reihen, die für die Bindefestigkeit verschiedener Radikalen an N, S und C von anderen Forschern bereits aufgestellt sind⁹⁾, vergleicht, so bemerkt man ziemlich gute Übereinstimmung (wenn auch nicht ohne Abweichungen). Beim N ist z. B. die folgende Reihenfolge (nach der Bromcyan- und Chlorphosphor-Methode) festgestellt:



beim S (nach der Bromcyan-Methode):



beim C (nach der Oxazol-Methode):



Beschreibung der Versuche.

1. α -Naphthyl-phenyl-äther und Natrium.

15 g reiner α -Naphthyl-phenyl-äther und 6 g Na-Draht (auf 1 Mol. Äther 4 g-At. Na) wurden in einem Kolben mit Rückflußkühler im trocknen H-Strome während 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf 140—240° erhitzt. Der aus dem Rückflußkühler austretende Gasstrom passierte ein mit Eis-Kochsalz gekühltes U-Rohr, in dem sich während des Versuches ca. 0.2 g Krystalle von Benzol (Schmp. 6°, Sdp. 80°) kondensierten. Die Reaktion beginnt bei 140°, bei 180° sieht man im Halse des Kolbens große Naphthalin-Krystalle sich absetzen. Nach

der Reaktion durchaus nicht verkohlt, sondern nach dem von mir angegebenen Schema regelmäßig zersetzt (vergl. meine I. Mitteilung).

Aus allen diesen Tatsachen muß man schließen, daß Hr. Durand seine Versuche mit ungenügend gereinigten Äthern angestellt und darum so abweichende Resultate erhalten hat.

⁷⁾ Nach Nef, A. 318, 177, wird $NaOC_2H_5$ bei 300° unter Bildung von Äthylen, H, Na_2CO_3 und Kohle zersetzt.

⁸⁾ Nach Nef, loc. cit., wird Na-Isoamylat durch Erhitzen oberhalb 270° unter Bildung von γ -Amylen und Trimethyl-äthylen zersetzt.

⁹⁾ vergl. die Zusammenstellung dieser Reihen in der Abhandlung von J. v. Braun und K. Moldaenke, B. 56, 2165 [1923].

dem Erkalten wurde der Kolben mit absteigendem Kühler verbunden und auf 180° erhitzt, um das Benzol aus dem Reaktionsgemisch abzudestillieren; es ging aber bei dieser Temperatur nichts über. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Äther übergossen und dann am Rückflußkühler mit Alkohol und Wasser vorsichtig versetzt. Die ätherische Schicht wurde abgetrennt und mit CaCl_2 getrocknet (ätherische Lösung I); aus der wäßrigen Schicht wurden darin gelöster Äther und Alkohol mit Wasserdampf abgetrieben, dann wurde sie angesäuert und von neuem mit Dampf destilliert. Aus dem wäßrigen Destillat schieden sich farblose Nadeln von α -Naphthol (ca. 0.1 g) ab; aus dem Kühler wurden noch weitere 0.15 g von krystallinischem α -Naphthol erhalten. Nach dem Abfiltrieren des Naphthols wurde das Destillat mit Kochsalz gesättigt und mit Äther ausgeschüttelt (ätherische Lösung II); der Kolbenrückstand wurde ebenfalls mit Äther ausgezogen (ätherische Lösung III).

Aus der ätherischen Lösung I wurden 3.3 g reines Naphthalin, aus der ätherischen Lösung II 2.2 g Phenol und 0.3 g α -Naphthol; aus der ätherischen Lösung III 0.1 g α -Naphthol erhalten. Insgesamt ergab also die Verarbeitung der Reaktionsprodukte: 3.3 g Naphthalin, 0.2 g Benzol, 2.2 g Phenol und 0.65 g α -Naphthol; alle diese Substanzen wurden rein erhalten und wie üblich durch die zugehörigen Schmelz- und Siedepunkte charakterisiert; α -Naphthol zeigte außerdem alle seine charakteristischen Farbenreaktionen mit FeCl_3 , mit diazotierter Sulfanilsäure usw.

2. β -Naphthyl-phenyl-äther und Natrium.

Aus 15 g dieses Äthers und 6 g Na-Draht wurden durch analoge Reaktionsführung (Erhitzen während $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf 140 – 180° im H-Strome) und ähnliche Verarbeitung des Reaktionsgemisches, wie soeben beschrieben, schließlich 2.7 g Naphthalin, 0.2 g Benzol, 1.8 g Phenol und 0.4 g β -Naphthol erhalten.

Um die Genauigkeit der von mir angewandten Arbeitsweise bezüglich der Trennung von Phenol und Naphthol zu prüfen und die unvermeidlichen Verluste zu schätzen, wurde ein blinder Versuch angestellt, indem ich ein Gemisch von 2.8 g Phenol und 2.15 g β -Naphthol (mol. Verhältnis 2:1) anwandte und es einer ähnlichen Bearbeitung unterwarf; dabei wurden schließlich 2.55 g reines Phenol und 1.95 g β -Naphthol (mol. Verhältnis 2.01:1) erhalten; die Verluste erwiesen sich je ca. 9% für Phenol und Naphthol, und das mol. Verhältnis von beiden Substanzen wurde praktisch gar nicht geändert.

3. β -Naphthyl-benzyl-äther und Natrium.

15 g dieses Äthers und 6 g Na-Draht wurden im H-Strome während 3 Stdn. auf 180 – 270° erhitzt. Im U-Rohr (-21°) kondensierte sich Toluol (0.5 g); weitere 1.5 g Toluol (Sdp. 110 – 111°) wurden beim Abdestillieren aus dem Reaktionskolben mit absteigendem Kühler erhalten. Die weitere Verarbeitung war dieselbe wie früher, nur wurde die wäßrige alkalische Schicht direkt angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt; die erhaltene ätherische Lösung lieferte dann beim Destillieren 5.3 g reines β -Naphthol. Die Bildung von Benzylalkohol und Naphthalin wurde bei diesem Versuche nicht nachgewiesen; dagegen wurde β -Naphthyl-phenyl-carbinol erhalten (Näheres darüber vergl. in meiner folgenden Abhandlung).

4. β -Naphthyl-äthyl-äther und Natrium.

Die Zerstörung dieses Äthers durch Na wurde bereits in meiner I. Mitt. beschrieben, damals wurde aber nicht auf Äthylalkohol geprüft. Bei Wieder-

holung der Versuche wurden 22 g β -Naphthyl-äthyl-äther mit 6.5 g Na-Draht während 3 Stdn. auf 200–215° im H-Strome erhitzt; nach dem Erkalten wurden absol. Äther und Wasser zugesetzt usw. Aus der wäßrigen alkalischen Schicht wurde mit einem Kühler ca. $\frac{1}{3}$ abdestilliert, aus dem erhaltenen Destillat wieder $\frac{1}{3}$ usw., bis schließlich ca. 5 ccm erhalten wurden; nach Zufügen von ausgeglühter Pottasche wurde die aufschwimmende Schicht abgetrennt und von neuem destilliert, das Destillat mit K_2CO_3 getrocknet; jetzt gingen bei 78–79° ca. 0.6 g Äthylalkohol vom spez. Gew. $d_4^{20} = 0.81$ über, was einem Gehalt von 90–92% an absol. Alkohol entspricht. Andererseits wurden bei diesem Versuche ca. 9 g reines β -Naphthol und ca. 3 g Naphthalin erhalten.

Um die Verluste an Äthylalkohol bei der erwähnten Arbeitsweise zu beurteilen, wurde folgender blinde Versuch angestellt: 2 g 92-proz. Alkohol ($d_4^{20} = 0.8094$) wurden mit 120 ccm Wasser vermischt und das Gemisch wie soeben beschrieben bearbeitet; es wurden dabei 1.35 g 90-proz. Alkohol ($d_4^{20} = 0.8192$) erhalten; es wurden also aus 1.85 g absol. Alkohol ca. 1.22 g zurückgewonnen. Die Verluste betragen demnach ca. $\frac{1}{3}$.

Wenn man dies berücksichtigt, so muß man annehmen, daß bei der beschriebenen Reaktion nicht 0.55 g absol. Alkohol, sondern ca. 0.8 g gebildet werden. Die Ausbeute an β -Naphthol muß man auch um 9% höher ansetzen (ca. 9.8 g statt 9 g); dann erhält man das mol. Verhältnis von gebildetem Alkohol und β -Naphthol gleich 1:4.

5. Benzyl-phenyl-äther und Natrium.

20 g dieses Äthers und 10 g Na-Draht (auf 1 Mol. Äther 4 g-At. Na) wurden während 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf 200–240° im H-Strome erhitzt. Im U-Rohre (–21°) kondensierten sich 0.2 g einer in Kältemischung nicht erstarrenden Flüssigkeit, welche beim Destillieren bei 90–95° überging – zweifellos ein Gemisch von Benzol und Toluol. Aus dem Reaktionsgemisch wurden noch 3 g Toluol (Sdp. 110–111°, $d_4^{22} = 0.8652$) abdestilliert; weitere 0.3 g Toluol wurden bei fraktionierter Destillation der ätherischen Lösung I erhalten; insgesamt wurden also 3.3 g reines Toluol und 0.2 g eines Gemisches von Benzol und Toluol erhalten. Von den hydroxylhaltigen Produkten wurde Phenol (ca. 4.9 g), aber kein Benzylalkohol erhalten.

Über die Versuche mit zugeschmolzenen Röhren bei 100° vergl. meine folgende Abhandlung.

6. Isoamyläther und Natrium.

9.5 g sorgfältig gereinigten Isoamyläthers, auf den Na auch bei Siedehitze nicht mehr einwirkte, wurden mit 5 g Na-Draht in einem zugeschmolzenen Rohr während 3 Stdn. auf 240–300°, 2 Stdn. auf 330° und 1 Stde. auf 340° erhitzt. Die Einwirkung war nur gering, der Gasdruck im Rohr nicht groß, Na wurde nur wenig verändert und beim Erwärmen auf einem Wasserbade wurde aus dem Rohr kein Destillat erhalten; darum wurde das Rohr von neuem zugeschmolzen und während 5 Stdn. auf 330–360° erhitzt. Die Zersetzung wurde nun vollständig, der innere Druck sehr groß, und auf dem Wasserbade destillierten aus dem geöffneten und mit absteigendem Kühler verbundenen Rohre ca. 4.5 g einer Flüssigkeit, welche beim erneuten Destillieren zwei Fraktionen: I. 30–35° = 2.6 g und II. 35–38° = 0.9 g, ergab. Beide Fraktionen wurden bromiert (in Kölbchen mit Rückflußkühlern, unter Eiskühlung), die Bromide mit Äther aufgenommen, mit NaOH-Lösung

und Wasser gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet usw.; schließlich wurden sie im Vakuum destilliert.

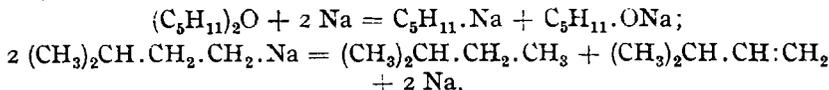
Die I. Fraktion ergab dabei 3.3 g eines Amylenbromids (Sdp._{20} 72° , $d_4^{15} = 1.68608$).

0.1608 g Sbst.: 0.2626 g AgBr. — $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$. Ber. Br 69.52. Gef. Br 69.50.

γ -Amylen, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C}:\text{CH}_2$, siedet bei $31-32^\circ$, und sein Bromid hat den Sdp._{15} $68-71^\circ$ und $d_4^{15} = 1.6921^{10}$. Aus der Ausbeute an Bromid kann man andererseits schließen, daß dem γ -Amylen Isopentan (Sdp. $31-32^\circ$) beigemischt ist, denn 2.6 g von reinem Amylen müßten ca. 9.4 g Bromid liefern.

Aus der II. Fraktion wurde ein Bromid mit dem Sdp._{28} $75-80^\circ$ erhalten. Trimethyl-äthylen, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}(\text{CH}_3)$, siedet bei 38° , und sein Bromid hat den $\text{Sdp.}_{16} = 64-66^{11}$, was etwa dem Sdp._{28} $77-79^\circ$ entspricht. Die II. Fraktion besteht also hauptsächlich aus Trimethyl-äthylen.

Man müßte eigentlich die Bildung von Isopropyl-äthylen (Sdp. $21-21.5^\circ$) erwarten:



anstatt dessen bilden sich, wahrscheinlich durch Isomerisation, γ -Amylen und Trimethyl-äthylen, ähnlich wie bei den oben zitierten Versuchen von Nef (über die Zersetzung von Na-Isoamylat). Übrigens muß man bemerken, daß weder gewöhnlicher Isoamylalkohol noch Isoamyläther einheitlich sind; beide enthalten außer der Isoamyl- noch die Methyl-äthyl-äthyl-Gruppe, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CH}.\text{CH}_2-$, welche vielleicht die Ursache der Bildung von γ -Amylen ist.

322. Paul Schorigin: Über die Carbinol-Umlagerung von Benzyläthern (I).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 9. August 1924.)

In der vorhergehenden Abhandlung wurde bereits kurz erwähnt, daß bei der Zersetzung von Benzyläthern durch Natrium auch eine Umlagerung dieser Äther zu den entsprechenden sek. Phenylcarbinolen stattfindet: $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{O}.\text{R} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{OH}).\text{R}$. So liefert z. B. Benzyl-phenyl-äther beim Erwärmen mit Na-Draht in zugeschmolzenen Röhren auf 100° Benzhydrol, und zwar mit ziemlich guter Ausbeute (30—35 %): $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{O}.\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{OH}).\text{C}_6\text{H}_5$. Mit etwas schlechterer Ausbeute erfolgt eine ähnliche Umlagerung auch mit Benzyl-äthyl- und Benzyl- β -naphthyl-äther: $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{OH}).\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{O}.\text{C}_{10}\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{OH}).\text{C}_{10}\text{H}_7$. Das Radikal R kann also eine Alkylgruppe, ein Phenyl- oder Naphthyl-Rest sein; das Wesentliche für diese Umlagerung ist also die Anwesenheit einer Benzylgruppe. Die Umlagerung ist wahrscheinlich infolge starker Valenzbeanspruchung des zentralen C-Atoms seitens der Phenylgruppe und damit bedingter loser Bindung beider H-Atome ermöglicht. Aus der Tatsache, daß β -Naphthyl-benzyl-äther

¹⁰⁾ Wassiljew, *Ж.* **30**, 993.

¹¹⁾ Ipatjew, *Ж.* **27**, 357.