

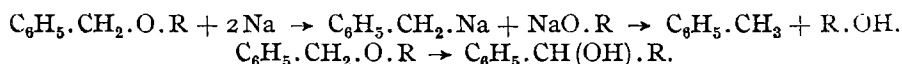
371. Paul Schorigin:

Über die Umlagerungen von Benzyläthern (II.).

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

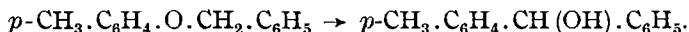
(Eingegangen am 20. Juli 1925.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ wurde bereits gezeigt, daß verschiedene Benzyläther unter Einwirkung von metallischem Natrium neben einer Zersetzung noch eine Umlagerung (Carbinol-Umlagerung) erleiden:

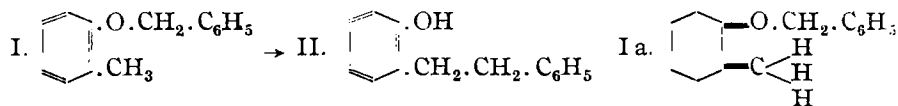


Damals wurden die Benzyläther mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$ und C_2H_5 geprüft; aus den Versuchen mit Benzyl- β -naphthyl-äther wurde vorläufig geschlossen, daß das Radikal R mit dem gleichen Kohlenstoffatom, mit dem es zuvor mit dem Sauerstoffatom verbunden war, auch am Zentral-Kohlenstoffatom haftet.

Um diese eigentümliche Umlagerung näher zu verfolgen, wurden nun neue Versuche mit folgenden Benzyläthern vorgenommen: 1. *p*-Tolylbenzyl-äther, 2. Cyclohexylbenzyl-äther, 3. Dibenzyläther, 4. *o*-Tolylbenzyl-äther, 5. Benzyläther des 2,4-Dimethylphenols. Es erwies sich, daß die ersten drei Äther normal reagieren, indem sie neben den üblichen Zersetzungsprodukten (Toluol und R.OH) die entsprechenden sekundären Carbinole liefern; z. B. entsteht dabei aus *p*-Tolylbenzyl-äther Phenyl-*p*-tolyl-carbinol:

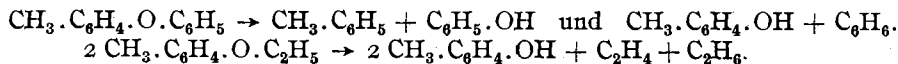


Durch diese Tatsache wird also die in der ersten Mitteilung ausgesprochene Vermutung bestätigt, daß sich die Verbindung vom Radikal R mit dem Zentral-Kohlenstoffatom mit Hilfe desselben Kohlenstoffatoms vollzieht, mit dem es zuvor am Sauerstoffatom haftete. Dieses Ergebnis ist im besten Einklange mit der bekannten „Phenyl-Wanderungsregel“ von P. J. Montagne²⁾. Unerwarteterweise wurden ganz abweichende Resultate mit den zwei letzten von den oben erwähnten Äthern erhalten; diese *o*-substituierten Benzyläther erleiden nämlich ebenfalls eine Umlagerung, aber in einer ganz anderen Richtung — unter Bildung von Phenolen anstatt Carbinolen; z. B. gibt *o*-Tolylbenzyl-äther (I) dabei 2-Oxydibenzyl (II). Die Benzyl-



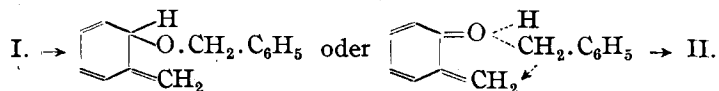
gruppe wandert also dabei in die Seitenkette. Um zu prüfen, inwieweit diese Umlagerung von der Anwesenheit der Benzylgruppe abhängig ist, wurden noch andere Äther des *o*-Kresols, nämlich Phenyl-*o*-tolyl-äther und Äthyl-*o*-tolyl-äther, in dieser Richtung untersucht. Wie auch zu erwarten war, erwiesen sich beide Äther viel beständiger gegenüber der Einwirkung von Natrium als die Benzyläther; sie erfordern ein Erhitzen bis auf 260°. In beiden Fällen wurden jedoch nur die Zersetzungs- und keine Umlagerungsprodukte erhalten:

¹⁾ B. 57, 1634 [1924].²⁾ B. 51, 1479 [1915].



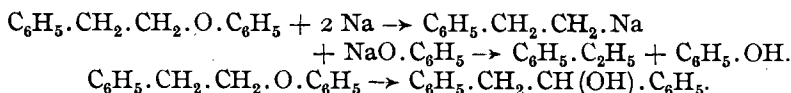
Die Umlagerungsfähigkeit ist also, außer der in *o*-Stellung befindlichen Seitenkette, noch durch die Anwesenheit der Benzylgruppe bedingt. Wie von mir schon früher gezeigt wurde³⁾, zeichnet sich die Benzylgruppe von den anderen untersuchten Radikalen durch viel geringere relative Haftfestigkeit am Sauerstoffatom aus, sie ist verhältnismäßig nur sehr locker mit demselben verbunden; dadurch wird der Austritt dieses Radikals aus seiner Sauerstoff-Bindung erklärt; sein Eintritt in die Methylgruppe wird offenbar durch die Beweglichkeit von Wasserstoffatomen in dieser Seitenkette bedingt. Diese lockere Bindung ist wahrscheinlich wiederum von der relativ geringen Valenzbeanspruchung seitens der Benzylgruppe abhängig. Man kann sich diesen Gedanken durch Schema Ia veranschaulichen, worin die festen Bindungen mit dicken, die loseren mit dünnen Strichen bezeichnet werden.

Was den eigentlichen Mechanismus dieser Umlagerung anbetrifft, so kann man annehmen, daß infolge der erwähnten Beweglichkeit von H-Atomen der Methylgruppe der Äther unter den Reaktionsbedingungen in tautomerer Form, etwa in folgendem Sinne, reagiert:



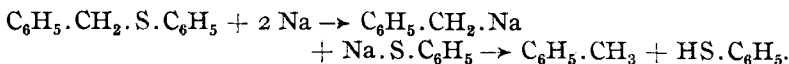
Im Zusammenhange mit dem Auftreten dieser Zwischenformen von *o*-chinoider Natur steht vielleicht die lebhafte Färbung von Reaktionsprodukten (siehe unten im experimentellen Teil), obgleich diese Färbung zweifellos auch von der Bildung von Benzylnatrium, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Na}$, abhängt⁴⁾.

Um die Rolle der Benzylgruppe bei diesen Umlagerungen noch näher aufzuklären, wurde noch Phenyl- β -phenäthyl-äther der Einwirkung von Natrium unterworfen; schon bei 100° wird dieser Äther durch das Metall zersetzt, aber ohne Bildung von faßbaren Umlagerungsprodukten; Phenylbenzyl-carbinol wurde dabei nicht erhalten:



Die zweite Reaktion findet also nicht statt. Wie auch zu erwarten war, ist für die Umlagerung die unmittelbare Nachbarschaft der Benzylgruppe mit dem Sauerstoffatom notwendig; das Einrücken schon einer Methylengruppe verhindert diese Reaktion.

Auf der weitgehenden Analogie zwischen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen basierend, wurde die Zersetzung von Phenylbenzylsulfid durch Natrium untersucht; die Umlagerung unter Bildung von Thiobenzhydrol: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{SH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ findet aber nicht statt; es wurde nur die Zersetzung unter Bildung von Toluol und Thiophenol beobachtet:



³⁾ B 57, 1631 [1924].

⁴⁾ B. 57, 1629 [1924].

Die Thiobenzyläther sind also, im Gegensatz zu gewöhnlichen Benzyläthern, zur Carbinol-Umlagerung unfähig.

In Fortsetzung dieser Arbeit werden die Äther des Diphenyl- und Triphenyl-carbinols untersucht; man kann nämlich erwarten, daß sich diese Äther in noch höherem Grade umlagerungsfähig erweisen werden als die betreffenden Benzyläther; denn die Radikale $(C_6H_5)_2CH-$ und $(C_6H_5)_3C-$ besitzen noch schwächere Affinität als die Benzylgruppe. Die Benzhydryl- und Triphenylmethyl-äther werden bekanntlich durch flüssige K-Na-Legierung schon bei Zimmertemperatur leicht zersetzt⁵⁾.

Beschreibung der Versuche.

Bei allen unten beschriebenen Versuchen war die Arbeitsweise die gleiche: Man erwärmt auf siedendem Wasserbade während mehrerer Stunden ein Gemisch von dem betreffenden Äther und Na-Draht in einem zugeschmolzenen Rohre. Nach dem Erkalten wird das Rohr geöffnet, die Reaktionsmasse mit Äther, Alkohol und Wasser behandelt, die ätherische Lösung von der wäßrigen alkalischen Schicht abgetrennt, mit NaOH-Lösung und Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet (ätherische Lösung I); nach Abdestillieren des Äthers (unter Verwendung eines Kühlers) erhitzt man den Rückstand zuerst unter gewöhnlichem Druck, um die flüchtigen Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol usw.) zu isolieren und unterwirft ihn dann einer fraktionierten Destillation im Vakuum.

Die wäßrige alkalische Schicht und die NaOH-Lösung, mit der die ätherische Lösung I gewaschen worden war, werden angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet (ätherische Lösung II); nach Abtreiben des Äthers erhält man im Rückstande die phenolartigen Reaktionsprodukte, die durch Destillation gereinigt werden.

I. *p*-Tolyl-benzyl-äther.

Ein Gemisch von 22 g *p*-Tolyl-benzyl-äther⁶⁾ und 8 g Na-Draht wurde während 28 Stdn. auf siedendem Wasserbade erwärmt. Das Aussehen des Rohr-Inhaltes war dasselbe, wie im Falle des Phenyl-benzyl-äthers⁷⁾. Die ätherische Lösung I ergab 1,5 g Toluol und eine Hauptfraktion Sdp.₁₈ 185⁰ bis 190⁰ (etwa 3 g); die Flüssigkeit erstarrte in einer Kältemischung zu farblosen Krystallen, die sich beim Umkrystallisieren aus Ligroin in Form von Sphärokrystallen gruppierten Nadeln ausschieden; Schmp. 53–54⁰.

0.2040 g Sbst.: 0.6344 g CO₂, 0.1340 g H₂O.

C₁₄H₁₄O. Ber. C 84.81, H 7.12. Gef. C 84.81, H 7.35.

Phenyl-*p*-tolyl-carbinol krystallisiert nach E. Fischer und O. Fischer⁸⁾ aus Ligroin in Nadeln und schmilzt bei 52–53⁰.

Aus der ätherischen Lösung II wurden 5.7 g *p*-Kresol (Sdp. 198–200⁰, Schmp. 35.5–36⁰) erhalten; es gibt alle für *p*-Kresol charakteristischen Farbenreaktionen⁹⁾.

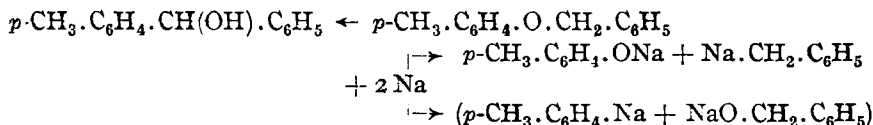
Es gehen also gleichzeitig zwei Reaktionen vor sich — die Zersetzung und die Carbinol-Umlagerung:

⁵⁾ K. Ziegler, Fr. Thielmann, B. 56, 1740 [1923].

⁶⁾ nach Staedel, A. 217, 44, dargestellt und durch Vakuum-Destillation gereinigt; Sdp.₁₇ 171⁰.

⁷⁾ B. 57, 1629 [1924]. ⁸⁾ A. 194, 265.

⁹⁾ Arnold, Werner, J. 1910, 1852.



Die Zersetzung erfolgt dabei scheinbar ausschließlich unter Zerreißen der Bindung zwischen dem Sauerstoffatom und der Benzylgruppe, denn Benzylalkohol wurde aus den Reaktionsprodukten nicht isoliert.

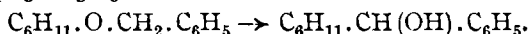
2. Cyclohexyl-benzyl-äther.

Dieser bis jetzt noch nicht beschriebene Äther wurde folgenderweise dargestellt: Zuerst wurde ein Gemisch von 50 ccm Benzol, 7.4 g Na-Draht und 45 g Cyclohexanol während 2½ Stdn. am Rückflußkühler erhitzt; zu dem erhaltenen C₆H₁₁.ONa setzt man tropfenweise 50 g Benzylchlorid hinzu und erhitzt das Gemisch von neuem während 2 Stdn. bis zum Sieden. Aus dem Reaktionsprodukt werden dann Benzol und überschüssiges Benzylchlorid mit Wasserdampf abgetrieben, der Rückstand mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit CaCl₂ getrocknet, der Äther abgedampft und das Produkt im Vakuum destilliert; man erhält dabei ca. 27 g Cyclohexyl-benzyl-äther; farblose Flüssigkeit, Sdp.₁₇ 146°, $d_4^{21} = 0.9856$.

0.1995 g Sbst.: 0.5997 g CO₂, 0.1692 g H₂O.

C₁₃H₁₈O. Ber. C 82.04, H 9.54. Gef. C 81.98, H 9.49.

20 g dieses Äthers wurden mit 8 g Na-Draht während 80 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Der Inhalt des Rohres besteht aus einer dunkelgrünen und roten Masse. Die ätherische Lösung I ergab eine kleine Menge von Toluol und 4.6 g farbloser Flüssigkeit, die bei 152–157° (12 mm) übergang und in einer Kältemischung zu farblosen Krystallen erstarrte; nach Abpressen auf dem Tonteller und Umkrystallisieren aus Ligroin wurden die Nadeln mit dem Schmp. 50–51° erhalten; in konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit lebhafter gelber Farbe. Diese Substanz ist zweifellos Phenyl-cyclohexyl-carbinol, das nach Sabatier und Mailhe¹⁰⁾ den Sdp.₂₀ 168° und den Schmp. 41°, nach Auwers und Treppmann¹¹⁾ den Sdp.₁₇ 162° und den Schmp. 50–50.5° hat.



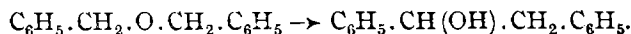
3. Dibenzyläther.

Ein Gemisch von 20 g Dibenzyläther und 8 g Na-Draht wurde auf siedendem Wasserbade während 40 Stdn. erhitzt. Es entsteht eine dunkelrote und braune Masse. Aus der ätherischen Lösung I wurden erhalten: 1.6 g Toluol, 2 g Benzylalkohol (Sdp. 206–210° (korr.), $d_4^{20} = 1.0426$) und 3 g einer farblosen Flüssigkeit, welche bei 167–200° übergang und sofort zu einer krystallinischen Masse erstarrte; nach dem Abpressen und Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol wurden farblose Nadeln vom Schmp. 62° bis 63° erhalten.

0.1873 g Sbst.: 0.5823 g CO₂, 0.1212 g H₂O.

C₁₄H₁₄O. Ber. C 84.81, H 7.12. Gef. C 84.79, H 7.24.

Die erhaltene Substanz ist zweifellos Phenyl-benzyl-carbinol, das nach Limpricht und Schwanert¹²⁾ in Nadeln krystallisiert und bei 62° schmilzt.



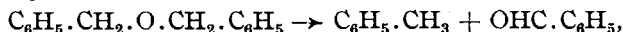
¹⁰⁾ C. r. 139, 345.

¹¹⁾ B. 48, 1207 [1915].

¹²⁾ A. 155, 63.

Aus derselben Fraktion wurde außerdem eine ziemlich kleine Menge glänzender Blättchen mit dem Schmp. 121–122° erhalten — wahrscheinlich Stilben (Schmp. 124°), welches durch Dehydratation von Phenyl-benzyl-carbinol entstand.

Aus der ätherischen Lösung II wurde eine kleine Menge (etwa 0.2 g) Benzoessäure (Schmp. 119–120°) erhalten. Die Ursache der Entstehung dieser Säure liegt wahrscheinlich in der Zersetzung des Dibenzyläthers, welche Lowe¹³⁾ beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck (295–298°) bemerkte — dabei wurde von ihm die Bildung von Toluol und Benzaldehyd beobachtet. Die Zersetzung:



kann spurenweise auch bei unseren Arbeitsbedingungen stattfinden; die Benzoessäure kann dann leicht aus Benzaldehyd durch Oxydation oder durch Cannizzarosche Reaktion gebildet werden.

4. *o*-Tolyl-benzyl-äther.

Ein Gemisch von 20 g *o*-Tolyl-benzyl-äther¹⁴⁾ und 8 g Na-Draht wurde während 80 Stdn. auf siedendem Wasserbade erwärmt. Die Einwirkung erfolgt merklich langsamer als in den Fällen des Phenyl-benzyl- und *p*-Tolyl-benzyl-äthers; man erhält schließlich eine dunkelrote und braunrote Masse. Die ätherische Lösung I ergab 0.5 g Toluol; der Rückstand erstarrte krystallinisch; nach Umkrystallisieren aus Ligroin wurden farblose, naphthalin-ähnliche Blättchen (ca. 3.5 g) mit dem Schmp. 84–85° erhalten.

0.2034 g Sbst.: 0.6349 g CO₂, 0.1298 g H₂O.

C₁₄H₁₄O. Ber. C 84.81, H 7.12. Gef. C 85.13, H 7.14.

Hydroxyl-Bestimmung nach Zerewitinoff (in Xylol). 0.1329 g Sbst.: 16.7 ccm CH₄ (0.760 mm).

Ber. für C₁₄H₁₃(OH) 8.6% (OH) oder 1.0 (OH). Gef. 9.5% (OH) oder 1.1 (OH).

Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure vollkommen farblos und ist in Alkalien löslich, wird aber der alkalischen Lösung durch Äther entzogen. Alle diese Eigenschaften passen durchaus nicht auf Phenyl-*o*-tolyl-carbinol, dessen Bildung nach der Analogie mit den anderen bereits beschriebenen Umlagerungen von Benzyläthern zu erwarten war. Dieses Carbinol ist von Prof. A. E. Tschitschibabin¹⁵⁾ bereits beschrieben; nach seinen Angaben krystallisiert es aus Ligroin in Prismen mit dem Schmp. 95° und löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe, in Alkalien ist es aber unlöslich. Ich habe dieses Carbinol (von Kahlbaumschem *o*-Brom-toluol ausgehend) nach Tschitschibabin dargestellt und es in prismatischen Krystallen, jedoch mit dem Schmp. 92.5°, erhalten. Eine Mischprobe mit dem Umlagerungsprodukt verflüssigte sich schon bei 60°.

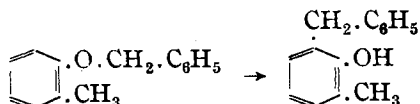
Die übliche Carbinol-Umlagerung findet also im Falle von *o*-Tolyl-benzyl-äther nicht statt. Da die erhaltene Substanz von phenol-artigem Charakter ist, so konnte man zunächst an eine Umlagerung, die der bekannten Claisenschen Umlagerung¹⁶⁾ von Allyläthern analog wäre, denken:

¹³⁾ A. 241, 374 [1887].

¹⁴⁾ nach Staedel, A. 217, 45, dargestellt, aber im Vakuum destilliert; Sdp.₂₄ 183°; $d_4^{10} = 1.0601$; $d_4^{20} = 1.0528$.

¹⁵⁾ Z. 1909, 1116; C. 1910, I 32.

¹⁶⁾ B. 45, 3157 [1912]; A. 401, 21; C. 1924, I 178, 1925, I 2447.



Es sollte dabei das noch unbekannte 2-Methyl-6-benzyl-phenol entstehen. Allerdings war solche Annahme schon von vornherein nicht sehr wahrscheinlich, da nach Claisen zwischen Allyl und Benzyl ein fundamentaler Unterschied besteht: Die Phenol-allyläther lagern sich beim Erhitzen um, die Phenol-benzyläther nicht, so daß die Kern-Benzylierung nur auf direktem Wege gelingt. Nun habe ich das betreffende Phenol nach dem Claisenschen Verfahren dargestellt (siehe unten) und dabei eine krystallinische Substanz, welche jedoch ganz andere Eigenschaften besaß (andere Krystallform, bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt usw.), erhalten.

Alle Eigenschaften unseres Umlagerungsprodukts stimmen dagegen mit denen von 2-Oxy-dibenzyl, $(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, das von Stoermer¹⁷⁾ und von Kostanecki, Rost und Szabranski¹⁸⁾ erhalten wurde, überein; diese Verbindung krystallisiert auch in Blättchen mit dem Schmp. 83.5° (nach Stoermer), ist in Alkalien löslich, läßt sich aus alkalischer Lösung durch Äther quantitativ ausziehen usw.

Aus der ätherischen Lösung II wurden 3.5 g *o*-Kresol (Sdp. 190—192°, Schmp. 30.5—31.5°) erhalten; es gibt alle für *o*-Kresol charakteristischen Farbenreaktionen¹⁹⁾.

Dieselbe Zersetzung und Umlagerung des *o*-Tolyl-benzyl-äthers erfolgt auch, und zwar viel schneller, bei seinem Erhitzen mit Natrium auf höhere Temperatur. Es wurden z. B. 20 g von diesem Äther mit 7 g Na-Draht in einem Strome von trockenem Wasserstoff am Rückflußkühler bis auf 200—250° erhitzt; schon nach 3½ Stdn. wurde die Reaktion vollendet. Dabei wurden schließlich erhalten: 2.6 g Toluol, 4.7 g 2-Oxy-dibenzyl (Sdp.₁₅ 177—184°, Schmp. 84—85°) und 3.2 g *o*-Kresol.

5. 2-Methyl-6-benzyl-phenol.

Aus den soeben erörterten Gründen wurde die Darstellung dieses Phenols nach Claisen vorgenommen. Zuerst wurde wasserfreies Na-*o*-Kresolat durch Erwärmen einer Mischung von Toluol, *o*-Kresol und Na-Draht dargestellt, dann wurde Benzylchlorid zugesetzt (alles in theoretischen Mengen) und während einiger Stunden bis zum Sieden erhitzt. Nach geeigneter Bearbeitung wurde eine farblose, rasch krystallinisch erstarrende Flüssigkeit mit dem Sdp.₁₅ 187—188° erhalten; nadelförmige Krystalle (aus Ligroin) mit dem Schmp. 51—52°, löslich in Alkalien; die Lösung in Schwefelsäure ist farblos.

0.2143 g Sbst.: 0.6699 g CO₂, 0.1352 g H₂O.

C₁₄H₁₄O. Ber. C 84.81, H 7.12. Gef. C 85.23, H 7.06.

6. Benzyläther des 2.4-Dimethyl-phenols, (CH₃)₂^{2.4}C₆H₃¹.O.CH₂.C₆H₅.

Dieser bis jetzt noch nicht beschriebene Äther wurde in folgender Weise dargestellt: Ein Gemisch von 35 g 2.4-Dimethyl-phenol, 25 ccm Alkohol und 17.7 g KOH wurde am Rückflußkühler auf siedendem Wasserbade

¹⁷⁾ B. 36, 3982, 4007 [1903]. ¹⁸⁾ B. 38, 943 [1905].

¹⁹⁾ Arnold, Werner, loc. cit.

bis zur Auflösung des KOH erwärmt, dann 40 g Benzylchlorid zugetropft und während weiterer 4 Stdn. erwärmt. Aus dem Reaktionsprodukte wurden Alkohol und Benzylchlorid mit Wasserdampf abgetrieben, der Rückstand mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit NaOH-Lösung gewaschen usw. Man erhält schließlich 30–35 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.₁₈ 181–182° (korr.: 186–187°), $d_4^{10} = 1.0455$.

0.1865 g Sbst.: 0.5827 g CO₂, 0.1285 g H₂O.

C₁₆H₁₆O. Ber. C 84.87, H 7.59. Gef. C 85.21, H 7.71.

20 g von diesem Äther und 8 g Na-Draht wurden während 70 Stdn. auf siedendem Wasserbade erhitzt; die Reaktion verläuft ziemlich langsam, man erhält schließlich eine braunrote Masse.

Die ätherische Lösung I ergab 0.2 g Toluol, 0.4 g einer Mischung von Toluol und Xylol (Sdp. 110–130°) und als Hauptfraktion 5.4 g einer farblosen Flüssigkeit, die bei 187–192° (17 mm) überging; bei erneuerter Vakuum-Destillation siedete sie bei 192–194° (19 mm). Diese Flüssigkeit erstarrt nicht in einer Kältemischung, löst sich farblos in konz. Schwefelsäure; in Alkalien ist sie nur teilweise löslich — man erhält dabei eine Emulsion; $d_4^{16} = 1.054$.

0.2093 g Sbst.: 0.6530 g CO₂, 0.1435 g H₂O.

C₁₅H₁₆O. Ber. C 84.87, H 7.59. Gef. C 85.09, H 7.67.

Hydroxyl-Bestimmung nach Zerewitinoff (in Xylol). 0.1566 g Sbst.: 11.24 ccm CH₄ (0°, 760 mm).

Ber. für C₁₅H₁₆(OH) 8.02 % (OH) oder 1.0 (OH). Gef. 5.49 % (OH) oder 0.64 (OH).

Daraus kann man schließen, daß die erhaltene Substanz nicht vollkommen einheitlich ist: dem phenol-artigen Umlagerungsprodukt ist unveränderter Äther beigemischt (ihre Siedepunkte liegen nicht weit voneinander).

Aus der ätherischen Lösung II wurden 3 g 2.4-Dimethyl-phenol erhalten; Sdp.₁₇ 102°, Schmp. 24–25.5°.

Um die vollständigere Zersetzung des Äthers zu erzielen, wurde ein Gemisch von 20 g dieses Äthers und 8 g Na-Draht in einem Wasserstoff-Strome während 2½ Stdn. bis auf 200–230° erhitzt und dabei wurden erhalten: 4.2 g 2.4-Dimethyl-phenol und 2 g einer Flüssigkeit, die bei 193–194° (15 mm) überging; $d_4^{16} = 1.060$.

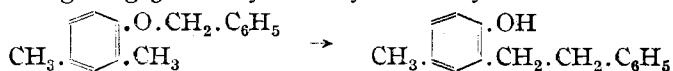
Hydroxyl-Bestimmung nach Zerewitinoff (in Xylol). 0.2139 g Sbst.: 18.51 ccm CH₄ (0°, 760 mm).

Ber. für C₁₆H₁₆(OH) 8.02 % (OH) oder 1.0 (OH). Gef. 6.55 % (OH) oder 0.8 (OH).

Auch in diesem Falle ist also das Umlagerungsprodukt von der Ätherbeimengung nicht vollkommen frei.

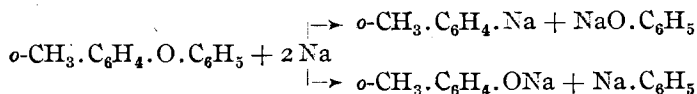
Um das hydroxyl-haltige Umlagerungsprodukt näher zu charakterisieren, wurde sein Phenyl-urethan dargestellt; die Bildung des Phenyl-carbaminats geht ziemlich langsam beim Erhitzen der oben erwähnten Fraktion mit Phenylisocyanat in Ligroin-Lösung vor sich. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man kleine, farblose Nadeln vom Schmp. 114–115°. 0.3757 g Sbst.: 15.5 ccm N (20°, 735 mm). — C₂₂H₂₁O₂N. Ber. N 4.23. Gef. N 4.53.

Aus der Zusammensetzung dieses Phenyl-urethans, aus der farblosen Lösung des Umlagerungsproduktes in konz. Schwefelsäure und nach der Analogie mit der Umlagerung des *o*-Tolyl-benzyl-äthers kann man schließen, daß bei Umlagerung 3-Methyl-6-oxy-dibenzyl entsteht.



7. Phenyl-*o*-tolyl-äther.

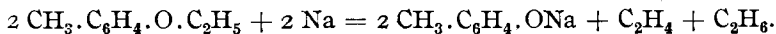
Ein Gemisch von 18 g Phenyl-*o*-tolyl-äther²⁰⁾ und 6 g Na-Draht wurde beim Erwärmen im zugeschmolzenen Rohr auf siedendem Wasserbade während 90 Stdn. nicht verändert, darum wurde es 6 Stdn. auf 200–270° erhitzt. Nach üblicher Verarbeitung wurden erhalten: 0.3 g eines Gemisches von Benzol und Toluol (Sdp. 80–105°) und 5.5 g einer Mischung von Phenol und Kresol (Sdp. 182–186°), in welcher zweifellos Phenol vorherrschte, was man schon aus ihrem Siedepunkte schließen kann; dementsprechend erscheinen in diesem flüssigen Produkte nach Zufügen eines Kryställchen Phenol strahlenförmige Krystalle, und die ganze Masse wird halbfest. Daraus kann man schließen, daß die Phenylgruppe fester als die *o*-Tolylgruppe am Sauerstoffatom haftet; die Zersetzung vollzieht sich also hauptsächlich im Sinne der ersten Gleichung:



Irgendwelche Umlagerungsprodukte wurden dabei nicht erhalten.

8. Äthyl-*o*-tolyl-äther.

Ähnlich dem Phenetol reagiert dieser Äther mit Natrium mit genügender Geschwindigkeit erst beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 260°. 3 Röhren mit je 8 g Äthyl-*o*-tolyl-äther und 5 g Na-Draht wurden z. B. 4 Stdn. im Bombenofen auf 240–265° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die Röhren unter starkem inneren Druck geöffnet, wobei brennbare Gase stürmisch entwichen; die Gase bestehen wahrscheinlich aus Äthan und Äthylen, der Gehalt an Äthylen wurde durch die Bildung von Äthylenbromid beim Durchleiten von entweichenden Gasen durch mit Wasser bedecktes Brom bewiesen. Nach üblicher Verarbeitung des Reaktionsproduktes wurden erhalten: 10 g unveränderter Äther und 6 g *o*-Kresol; weder Toluol noch irgendwelche Umlagerungsprodukte wurden dabei isoliert. Wegen der viel größeren Haftfestigkeit der *o*-Tolylgruppe im Vergleich mit der Äthylgruppe am Sauerstoffatom geht die Zersetzung des Äthers fast ausschließlich in einer Richtung vor sich:

9. Phenyl- β -phenäthyl-äther.

Dieser Äther wurde von Grignard²¹⁾ aus Phenyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-äther und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$ erhalten. Ich habe ihn durch Einwirkung von β -Phen-äthylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ auf K-Phenolat (in Gegenwart von Alkohol) dargestellt; das betreffende Chlorid wurde dabei aus β -Phenyl-äthylalkohol und PCl_5 nach Barger²²⁾ gewonnen. Die Ausbeute an Äther beträgt 45–50% d. Th.; farblose Flüssigkeit, Sdp.₂₃ 180°, $d_4^{20} = 1.0501$.

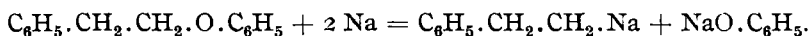
Ein Gemisch von 19 g Phenyl- β -phenäthyl-äther und 9 g Na-Draht wurde im zugeschmolzenen Rohr 70 Stdn. auf siedendem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt ist eine Masse von der Farbe des roten Phosphors. Die ätherische Lösung I ergab 0.7 g Äthyl-benzol (Sdp. 132–135°)

²⁰⁾ nach Ullmann und Sponagel, A. 350, 87 [1906], dargestellt.

²¹⁾ C. r. 138, 1049. ²²⁾ Soc. 95, 2194.

und als Hauptfraktion 3,5 g einer farblosen Flüssigkeit, die bei 183—186° (24 mm) übergang, fast geruchlos war und keine Färbung mit H_2SO_4 gab; sie erstarrte nicht in einer Kältemischung und die Hydroxyl-Bestimmung nach Zerewitinoff ergab ein negatives Resultat (gar keine Entwicklung von CH_4); wahrscheinlich besteht diese Fraktion aus unverändertem Äther.

Aus der ätherischen Lösung II wurde nur Phenol (5,2 g) erhalten. Unter Einwirkung von Natrium erleidet also Phenyl- β -phenäthyl-äther bloß eine Zersetzung und keine Umlagerung; die Zersetzung erfolgt dabei nur in einer Richtung, infolge der viel stärkeren Haftfestigkeit der Phenylgruppe im Vergleich mit dem Radikal $C_6H_5.CH_2.CH_2-$ am Sauerstoffatom:



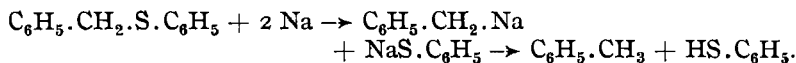
10. Phenyl-benzyl-sulfid.

Diesen Thioäther habe ich mit sehr guter Ausbeute (ca. 90% d. Th.) beim Erwärmen eines Gemisches von Thiophenol, KOH und Benzylchlorid (theoretische Mengen) in Gegenwart von Alkohol erhalten²³). Farblose Krystalle von schwachem Geruch, Schmp. 41,5—42°, Sdp.₂₇ 192° (korr.: 197°).

Nach dem Erwärmen eines Gemisches von 20 g Thioäther mit 10 g Na-Draht im zugeschmolzenen Rohre während 36 Stdn. wurde eine braune Masse erhalten. Die ätherische Lösung I ergab 0,7 g Toluol (die Bildung von Benzol wurde nicht beobachtet); der Rückstand — eine nach S-Verbindungen schwach riechende Flüssigkeit — entfärbte nicht (in ätherischer Lösung) die Lösung von Jod in KJ-Lösung. Fände aber die Carbinol-Umlagerung auch in diesem Falle statt, so sollte sich dabei Thiobenzhydrol bilden, welches zwar bis jetzt von niemandem isoliert ist, aber die Fähigkeit besitzt, durch Jod zum entsprechenden krystallinischen Disulfid leicht oxydiert zu werden²⁴). Die fraktionierte Vakuum-Destillation dieses Rückstands lieferte kein günstiges Ergebnis; bis 300° (18 mm) gingen nur 1,8 g über; die Hauptmasse verblieb dagegen im Kolben als undestillierbarer Rückstand.

Aus der ätherischen Lösung II wurden 4 g Thiophenol erhalten; Sdp. 170—172°, $d_4^{25} = 1.073$.

Die Zersetzung von Phenyl-benzyl-sulfid durch Natrium erfolgt also in folgender Richtung:



Die Phenylgruppe haftet also am S-Atom, ähnlich wie am O-Atom, viel stärker als die Benzylgruppe.

²³) vergl. E. Fromm, B. 41, 3403 [1908]; Carlson, B. 40, 4194 [1907]; Taboury, C. 1905, I 80.

²⁴) Biilmann, A. 364, 325 [1909].