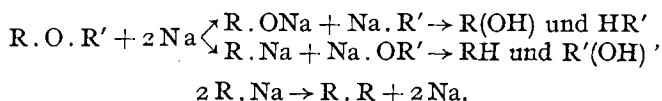


401. Paul Schorigin: Weitere Versuche über die Umsetzungen von Äthern mit metallischem Natrium.

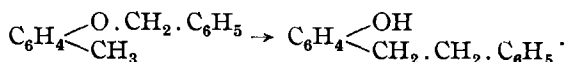
[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 15. September 1926.)

In früheren Mitteilungen¹⁾ habe ich bereits gezeigt, daß verschiedene Äther beim Erwärmen mit Natrium im allgemeinen nach folgendem Schema zersetzt werden:

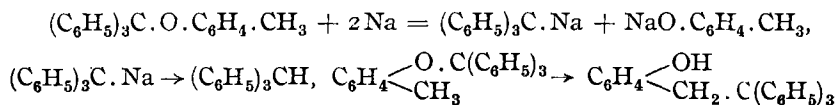


Die Aryl-benzyl-äther erfahren hierbei, außer der Zersetzung, noch eine Carbinol-Umlagerung $C_6H_5.CH_2.O.Ar \rightarrow C_6H_5.CH(OH).Ar$; der *o*-Tolyl-benzyl-äther unterliegt bei dieser Reaktion jedoch einer anderen Umlagerung — der Phenol-Umlagerung (vergl. die voranstehende Mitteilung), bei welcher die Benzylgruppe in die Seitenkette des *o*-Kresols wandert:



Es schien mir von Interesse zu sein, diese Umlagerungen noch weiter zu verfolgen und andere Äther, die ihrer Struktur nach den Benzyläthern nahestehen, in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Als solche Äther habe ich zunächst ausgewählt: 1. den *o*-Tolyl-triphenylmethyl-äther²⁾, 2. den Phenyl-diphenylmethyl-äther³⁾, 3.—6. die Phenyl- und *o*-Tolyl-äther des α - und β -Naphthyl-carbinols.

Die Versuche mit dem *o*-Tolyl-triphenylmethyl-äther ergaben, daß bei der Einwirkung von Natrium (bei 100°) normale Zersetzung und Phenol-Umlagerung stattfinden; als Reaktionsprodukte wurden dabei isoliert: Triphenyl-methan, *o*-Kresol und α, α, α -Triphenyl- β -[2-oxy-phenyl]-äthan (über die Struktur dieses Krypto-phenols vergl. die voranstehende Abhandlung):

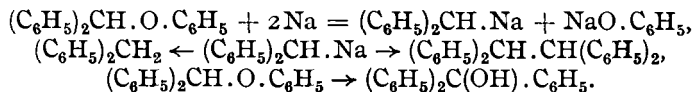


Der Phenyl-diphenylmethyl-äther erleidet bei der Einwirkung von Natrium normale Zersetzung und Carbinol-Umlagerung; dabei entstehen: Diphenyl-methan, *symm.* Tetraphenyl-äthan, Phenol und Triphenyl-carbinol:

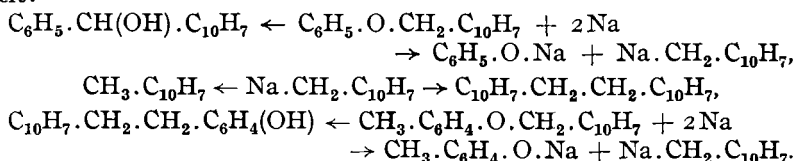
¹⁾ B. 56, 176 [1923], 57, 1627, 1634 [1924], 58, 2028 [1925].

²⁾ Die Zersetzung des Phenyl-triphenylmethyl-äthers durch eine Na-K-Legierung haben Ziegler und Thielmann, B. 56, 1740 [1923], bereits untersucht und dabei die normalen Produkte $C_6H_5.OH$ und $(C_6H_5)_3CH$ erhalten; in diesem Falle ist eine Carbinol-Umlagerung selbstverständlich unmöglich, da dem Zentral-Kohlenstoffatom der für eine solche erforderliche Wasserstoff fehlt.

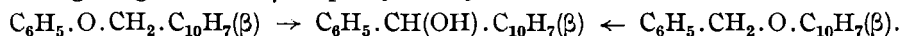
³⁾ Die Versuche zur Darstellung von *o*-Tolyl-diphenylmethyl-äther sind zur Zeit noch nicht abgeschlossen.



Die Äther des α -Naphthyl-carbinols ergeben fast ausschließlich Zersetzungs- und nur spurenweise Umlagerungs-Produkte. Etwas bessere, wenn auch noch immer schlechte Ausbeuten an Umlagerungs-Produkten habe ich bei den entsprechenden Äthern des β -Naphthyl-carbinols erzielt:



Der Phenyläther des β -Naphthyl-carbinols lieferte hierbei dasselbe Phenyl- β -naphthyl-carbinol, welches ich früher⁴⁾ durch Carbinol-Umlagerung aus dem β -Naphthyl-benzyl-äther erhalten hatte:



Offenbar überwiegt bei den Äthern der Naphthyl-carbinole die Zersetzungs-Geschwindigkeit bei weitem die Umlagerungs-Geschwindigkeit. Die Spaltung aller dieser Äther erfolgt nur in einer Richtung — das Sauerstoff-Atom bleibt dabei immer mit dem Phenyl- bzw. Tölyl-Rest verbunden, da die Gruppen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$ und $\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{CH}_2$ verhältnismäßig nur schwach am Sauerstoff haften⁵⁾.

Beschreibung der Versuche.

I. *o*-Tölyl-triphenylmethyl-äther und Natrium.

28 g dieses Äthers, 50 ccm Toluol⁶⁾ und 20 g Na-Draht wurden in 2 zugeschmolzenen Röhren 80 Stdn. auf kochendem Wasserbade erwärmt. Der Inhalt der Röhren besteht dann aus einer rotbraunen Flüssigkeit, einer rotbraunen Masse und aus Na-Kugeln; an der Luft verschwindet die braune Farbe sofort. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther, Alkohol und Wasser versetzt, die ätherische Schicht mit Kalilauge gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet, der Äther und das Toluol (letzteres im Vakuum) abdestilliert, der Rückstand in Benzin gelöst, die erhaltene Lösung mit Claisenscher Mischung*) ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und schließlich mit CaCl_2 getrocknet. Aus dieser Lösung ließen sich 6.1 g Triphenyl-methan isolieren, Schmp. 92—93°.

0.2027 g Sbst.: 0.6920 g CO_2 , 0.1180 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. Ber. C 93.40, H 6.60. Gef. C 93.11, H 6.51.

Aus der wäßrig-alkalischen Schicht und der KOH-Lösung wurde nach dem Ansäuern usw. *o*-Kresol (Ausbeute 4.6 g = ca. 53% der theoretischen) erhalten. Die Claisensche Lösung ergab nach Zufügen von Wasser, Ansäuern, Ausziehen mit Äther usw. ca. 4 g Krypto-phenol. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren wurde ein reines Produkt vom Schmp. 182—183° gewonnen; bei derselben Temperatur schmolz eine Mischprobe mit α, α, α -Triphenyl- β -[2-oxy-phenyl]-äthan (vergl. die voranstehende Mitteilung).

⁴⁾ B. 57, 1634 [1924]. ⁵⁾ B. 57, 1631 [1924].

⁶⁾ Toluol wurde als Lösungsmittel angewandt, weil der Schmp. des Äthers oberhalb 100° liegt. *) vergl. S. 2506, Anm. 14.

II. Phenyl-diphenylmethyl-äther und Natrium.

14.7 g des betreffenden Äthers und 9.5 g Na-Draht wurden in einem zugeschmolzenen Rohr 54 Stdn. auf kochendem Wasserbade erwärmt. Schon nach wenigen Stunden verwandelt sich der Inhalt des Rohres in eine (auch bei 100°) feste Masse, und schließlich erhält man eine gelbe und eine rotbraune Substanz, welche mit Na-Kugeln vermischt sind. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther, Alkohol und Wasser behandelt, die ätherische Schicht mit Kalilauge gewaschen, getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand (eine gelbe, krystallinische Masse, ca. 10.5 g) aus heißem Benzol (ca. 10 ccm) umkrystallisiert. Die I. Fraktion — farblose Krystalle — schmolz nach erneuter Krystallisation bei 208—209° (Ausbeute ca. 1.5 g); *symm.* Tetraphenyl-äthan schmilzt nach Engler⁷⁾ bei 206—207°, nach Nef⁸⁾ bei 209°.

0.1955 g Sbst.: 0.6695 g CO₂, 0.1177 g H₂O.

C₂₆H₂₂. Ber. C 93.36, H 6.64. Gef. C 93.39, H 6.73.

Beim Stehen der Benzol-Mutterlauge schied sich die II. Fraktion (1.3 g) aus. Sie wurde abfiltriert und das Filtrat unter gewöhnlichem Druck destilliert; dabei wurden 3 g Diphenyl-methan erhalten (Sdp. 256—260°, Schmp. 25—26°). Die II. Fraktion wurde sodann in kaltem Benzol gelöst, die Lösung mit konz. H₂SO₄ ausgeschüttelt und die intensiv gelbe H₂SO₄-Lösung in Wasser gegossen, wobei ein weißer, krystallinischer Niederschlag entstand. Er wurde mit Äther ausgezogen; die ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten farblose, sechseckige Tafeln (ca. 0.7 g), welche nach dem Umkrystallisieren bei 160—161° schmolzen; bei derselben Temperatur schmolz eine Mischprobe mit reinem Triphenyl-carbinol.

Aus der ursprünglichen wäßrig-alkalischen Schicht und der Kalilauge wurde Phenol (3.4 g) erhalten.

III. Phenyläther des α -Naphthyl-carbinols und Natrium.

12 g des Äthers und 5 g Na-Draht wurden in einem zugeschmolzenen Rohr 68 Stdn. bis auf 100° erwärmt. Der Inhalt des Rohres besteht aus einer weißen und einer rosa gefärbten Substanz, welche mit Na-Kugeln vermischt sind; beim Zufügen von Äther wurde die Masse intensiv zinnoberrrot, entfärbte sich aber vollkommen beim Zusatz von Alkohol. Bei der weiteren üblichen Verarbeitung des Reaktionsproduktes blieb in den ätherischen und wäßrig-alkalischen Schichten eine weiße, feste Substanz ungelöst; diese wurde abfiltriert, getrocknet (ca. 2 g) und aus heißem Benzol umgelöst; farblose Krystalle, Schmp. 162—163°.

0.1708 g Sbst.: 0.5855 g CO₂, 0.1015 g H₂O.

C₂₂H₁₈. Ber. C 93.55, H 6.45. Gef. C 93.49, H 6.65.

Der Kohlenwasserstoff ist augenscheinlich das α,β -Di-[α' -naphthyl]-äthan, welches nach Friedmann⁹⁾ in grüngelben Tafeln krystallisiert, den Schmp. 159—160° hat, sehr schwer löslich ist und in seinen Lösungen grüngelbe Fluorescenz zeigt. Mein offenbar reinerer Kohlenwasserstoff ist dagegen vollkommen farblos, und seine Lösungen fluorescieren nicht. Zur sicheren Identifizierung habe ich noch das Pikrat dargestellt und hierbei übereinstimmend mit Friedmann eine Substanz vom Schmp. 205° erhalten; nur ist mein Pikrat rein gelb, während Friedmann es als orangegelb beschreibt.

⁷⁾ B. 11, 927 [1878].

⁸⁾ A. 298, 236.

⁹⁾ B. 49, 282 [1916].

Die ursprüngliche ätherische Lösung hinterließ nach dem Abtreiben des Äthers eine hellgelbe, krystallinische Masse, welche aus Benzin umkrystallisiert wurde; dabei schieden sich farblose Sphärokrystalle aus (ca. 3.8 g). Die Mutterlauge lieferte beim Destillieren ca. 0.5 g α -Methyl-naphthalin. Die Krystalle gaben mit konz. H_2SO_4 die dunkelviolette Färbung, welche für das α -Naphthyl-phenyl-carbinol charakteristisch ist; seine Menge war aber offenbar ziemlich klein, denn es gelang mir nicht, das Carbinol in reiner Form zu isolieren — die Krystalle bestanden hauptsächlich aus unverändertem Ausgangs-Äther. Aus der wäßrig-alkalischen Schicht wurde Phenol (2 g) isoliert.

IV. *o*-Tolyläther des α -Naphthyl-carbinols und Natrium.

11 g dieses Äthers und 5 g Na-Draht wurden in einem zugeschmolzenen Rohr 18 Stdn. auf einem kochenden Wasserbade erwärmt. Nach üblicher Verarbeitung des Reaktionsproduktes wurden erhalten: 2 g *o*-Kresol, 0.5 g α -Methyl-naphthalin und 0.7 g α, β -Di- $[\alpha'$ -naphthyl]-äthan. Die Claisensche Lösung ergab nur wenige braune Tropfen.

V. Phenyläther des β -Naphthyl-carbinols und Natrium.

Ein Gemisch von 11 g des Äthers, 25 ccm Toluol und 5 g Na-Draht wurde in einem zugeschmolzenen Rohr 60 Stdn. bis auf 100° erwärmt. Man erhielt eine tief violett gefärbte, fast undurchsichtige Flüssigkeit und eine feste Masse; bei der Einwirkung von Luft, wie auch beim Zufügen von gewöhnlichem Äther wurde die Flüssigkeit momentan entfärbt. Nach Zusatz von Äther, Alkohol und Wasser wurde die ätherische Schicht abgetrennt, mit Kalilauge gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet, der Äther und das Toluol (letzteres im Vakuum) abgetrieben. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten teilweise; er wurde mit einer kleinen Menge von Äther behandelt. Die hierbei ungelöst gebliebenen Krystalle wurden abfiltriert und aus heißem Benzol umkrystallisiert; dabei ergab sich 0.1 g α, β -Di- $[\beta'$ -naphthyl]-äthan vom Schmp. 182—183°. Aus der ätherischen Lösung wurde der Äther abgetrieben und der Rückstand im Vakuum destilliert; dabei wurde als I. Fraktion β -Methyl-naphthalin (3.1 g, erstarrte beim Erkalten krystallinisch, schmolz bei Handwärme) und als II. Fraktion (Sdp.₂₅ 260—270°) eine sofort erstarrende Flüssigkeit (0.7 g) erhalten, die beim Umkrystallisieren aus Benzin Krystalle vom Schmp. 87—88° ergab. Bei derselben Temperatur schmolz eine Mischprobe mit β -Naphthyl-phenyl-carbinol, welches von mir früher durch Umlagerung von β -Naphthyl-benzyl-äther dargestellt worden ist. Das erhaltene Carbinol löste sich in konz. H_2SO_4 mit der für das β -Naphthyl-phenyl-carbinol charakteristischen, tiefroten Farbe. In der wäßrig-alkalischen Schicht war Phenol (2.1 g) vorhanden.

VI. *o*-Tolyläther des β -Naphthyl-carbinols und Natrium.

13 g des Äthers und 10 g Na-Draht wurden 54 Stdn. bis auf 100° erwärmt. Der Inhalt des Rohres bestand dann aus einer festen Substanz; die Na-Kugeln waren mit tiefroten Krusten bedeckt und mit einer gelben Masse durchsetzt. Nach dem Behandeln des Reaktionsproduktes mit Äther, Alkohol und Wasser wurde eine weiße, in beiden Schichten unlösliche Substanz beobachtet, die abfiltriert, getrocknet (ca. 2 g) und aus heißem Benzol umkrystallisiert wurde: kleine, farblose, glänzende Krystalle, Schmp. 182—183°.

0.1707 g Sbst.: 0.5854 g CO₂, 0.1039 g H₂O.

C₂₂H₁₈. Ber. C 93.55, H 6.45. Gef. C 93.53, H 6.81.

Diese Substanz ist offenbar nichts anderes als α, β -Di- $[\beta'$ -naphthyl]-äthan, welches nach Friedmann¹⁰⁾ bei 182° schmilzt.

Die ätherische Schicht wurde mit Kalilauge gewaschen und dann mit CaCl₂ getrocknet; hiernach wurde der Äther abgetrieben, der Rückstand in Benzin aufgelöst und die erhaltene Lösung mit Claisenscher Mischung ausgeschüttelt. Aus der Benzin-Lösung wurde durch Destillation β -Methylnaphthalin (ca. 1.3 g), aus der Claisenschen Lösung in kleiner Menge (ca. 0.2 g) ein Krypto-phenol erhalten. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol bildete dieses Krypto-phenol farblose Blättchen vom Schmp. 129–130°. Nach seiner Bildungsweise sollte es das α -[2-Oxyphenyl]- β - $[\beta'$ -naphthyl]-äthan, (OH)C₆H₄.CH₂.CH₂.C₁₀H₇, sein; die kleine Menge des erhaltenen Produktes reichte jedoch leider für eine nähere Untersuchung nicht aus. Aus der wäßrig-alkalischen Schicht wurde *o*-Kresol (ca. 3.1 g) isoliert.

402. Richard Kuhn und Robert Zell: Über die Isomerie der Chlor-äpfelsäuren. (Zur Stereochemie des tetraedrigen Kohlenstoffatoms, IV.)¹⁾

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 15. September 1926.)

Die optischen Antipoden der *trans*-Äthylenoxyd- α, β -dicarbonsäure sind erstmals durch Spaltung der *rac.* Verbindung mit Hilfe von Morphin erhalten worden²⁾. Leichter zugänglich wird die linksdrehende Komponente durch folgendes Verfahren, das sich die natürliche optische Aktivität der *Rechts*-Weinsäure zunutze macht. Monoacetyl-*d*-weinsäure-dimethylester gibt mit Thionylchlorid in Pyridin-Lösung³⁾ ein Gemenge zweier isomerer Acetyl-chlor-äpfelsäure-dimethylester, die bei der Behandlung mit Alkali je 2 Mol. Methylalkohol, 1 Mol. Essigsäure und 1 Mol. Chlorwasserstoff abspalten und dabei etwa 4% der inaktiven *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure neben 96% linksdrehender *trans*-Säure liefern. Die Trennung erfolgt durch saure Verseifung der Acetyl-chlor-äpfelsäure-ester und daran anschließende fraktionierte Abspaltung von Salzsäure durch Alkali. Die Fraktionierung wird durch die größere Haftfestigkeit des Halogenwasserstoffs in der Chlor-äpfelsäure II²⁾ ermöglicht. Das entstehende Gemisch von (–)Glycid-dicarbonsäure und Chlor-äpfelsäure II zerlegt man durch Darstellung der Bariumsalze, von denen das Glycidsäure-Salz sehr schwer, das Chlor-äpfelsäure-Salz sehr leicht löslich ist.

Bei der Anlagerung von HCl an (–)Glycid-dicarbonsäure entsteht in quantitativer Ausbeute die linksdrehende Form der Chlor-äpfelsäure I, die mit Alkali die berechnete Menge (–)Glycid-dicarbonsäure in einheitlicher Form zurückliefert. Beim Ersatz des Halogens durch Wasserstoff entsteht *d*-Äpfelsäure, beim Verkochen mit Wasser *d*-Weinsäure, der nur wenig

¹⁰⁾ B. 49, 1354 [1916].

¹⁾ III. Mitteilung: B. 59, 479 [1926]. ²⁾ B. 58, 919 [1925].

³⁾ Nach K. Freudenberg und F. Brauns, B. 55, 1339 [1922].