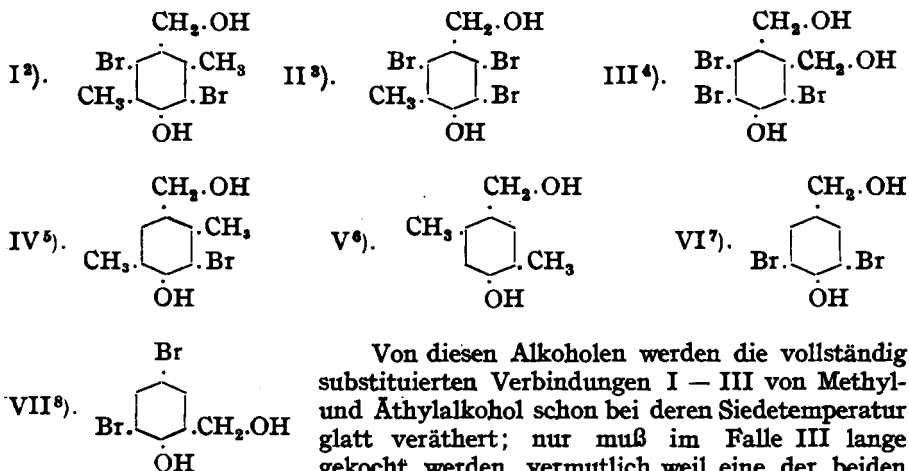


77. K. v. Auwers: Über leichte Methylierbarkeit alkoholischen Hydroxyls.

(Eingegangen am 5. Januar 1931.)

In ihrer Arbeit: „Die Methylierung des alkoholischen Hydroxyls vom Standpunkt der Elektronen-Theorie“ haben kürzlich v. Braun, Anton und Weissbach¹⁾ mitgeteilt, daß sich gewisse Alkohole durch Dimethylsulfat und Alkali mehr oder weniger leicht in ihre Methyläther überführen lassen. Unter ihnen zählen sie auch den Benzylalkohol auf. Noch leichter findet bekanntlich Verätherung statt, wenn in das Molekül des Methylalkohols mehrere Benzolreste eingeführt sind, denn die Äther des Benzylalkohols entstehen, wenn man dessen Lösungen in Methyl- oder Äthylalkohol mit etwas Mineralsäure in der Kälte stehen läßt, und das Triphenylcarbinol wird ohne Hilfe irgendeines Katalysators durch bloßes Kochen mit Alkoholen veräthert.

Dasselbe wurde seinerzeit für Oxy-benzylalkohole gezeigt, die im Kern mehrere Methyl- oder Bromatome oder beides enthalten. Die Formeln einer Reihe dieser Verbindungen sind hier zusammengestellt.



Von diesen Alkoholen werden die vollständig substituierten Verbindungen I – III von Methyl- und Äthylalkohol schon bei deren Siedetemperatur glatt veräthert; nur muß im Falle III lange gekocht werden, vermutlich weil eine der beiden hydroxyl-haltigen Seitenketten sich in *meta*-Stellung zum phenolischen Hydroxyl befindet. IV und V werden bei 100° noch nicht veräthert, wohl aber bei 130°; VI auch bei dieser Temperatur noch nicht, sondern erst bei 150–160°. Von VII wurde nur festgestellt, daß dieser Alkohol bei 130° unverändert bleibt; Versuche bei höherer Temperatur fehlen.

v. Braun sucht die besondere Reaktionsfähigkeit bestimmter Alkohole durch die Annahme zu erklären, in ihren Molekülen seien Elektronen-Paare

¹⁾ B. 68, 2847 [1930].

²⁾ Auwers u. Marwedel, B. 28, 2903 [1895]; Auwers u. Avery, B. 29, 2332, 2334, 2340 [1896].

³⁾ Auwers u. E. Ziegler, B. 29, 2351 [1896].

⁴⁾ Auwers u. Frhr. v. Ergelet, B. 32, 302ff. [1899].

⁵⁾ Auwers u. Ercklentz, A. 302, 109, 116ff. [1898].

⁶⁾ Auwers u. Ercklentz, a. a. O., S. III.

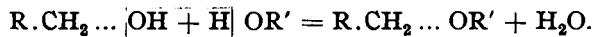
⁷⁾ Auwers u. Daecke, B. 32, 3378 [1899].

⁸⁾ Auwers u. Büttner, A. 302, 148 [1898].

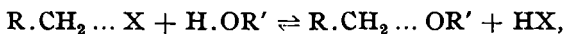
derart verschoben, daß der endständige Hydroxyl-Wasserstoff eine schwach positive Ladung erhalte und dadurch umsetzungsfähiger werde. Wenn auch die Frage, in welcher Weise sich letzten Endes das Dimethylsulfat mit dem Alkohol umsetze, offen gelassen wird, geht doch aus jener Vorstellung hervor, daß das Sauerstoffatom des Alkohols an seinem Platz bleiben und der gelockerte Wasserstoff durch Methyl ersetzt werden soll. Nun sind aber auch die jenen Alkoholen entsprechenden Haloide durch besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet, die namentlich in manchen substituierten *ortho*- und *para*-Oxy-benzylhaloiden auf eine kaum zu übertreffende Höhe gesteigert ist. Wenn demnach in allen diesen Verbindungen das Halogenatom ungewöhnlich locker gebunden ist, so wird man nicht umhin können, entsprechendes für das Hydroxyl der leicht ätherifizierbaren Alkohole anzunehmen.

Daß sich tatsächlich das Hydroxyl solcher Alkohole leicht vom Kohlenstoff lösen kann, geht auch daraus hervor, daß Verbindungen vom Typus des Benzhydrols und Triphenyl-carbinols leicht in ihre Äther übergehen, und dasselbe für jene substituierten Oxy-benzylalkohole festgestellt worden ist. Diese Umwandlung findet nicht nur häufig schon bei verhältnismäßig gelindem Erwärmen statt, sondern nicht selten treten bei der Umsetzung der Oxy-benzylhaloide mit Wasser diese Äther neben den Alkoholen auf oder bilden sogar an ihrer Stelle das Hauptprodukt⁹⁾.

Aus alledem ergibt sich für die Verätherung dieser Alkohole das Schema:



Zugunsten dieser Anschauung spricht auch die Tatsache, daß diese Äther ebenso leicht, wie sie entstehen, umgekehrt auch wieder verseift, beispielsweise von Halogenwasserstoffsäuren schon bei gewöhnlicher Temperatur in die zugehörigen Haloide verwandelt werden. Es besteht also allgemein das Verhältnis



wo X ein Halogen oder Hydroxyl, R' ein Alkyl ist.

Bei den Braunschens Versuchen wird zunächst die Lauge das Dimethylsulfat partiell verseifen, worauf dann unter dem kondensierenden Einfluß des überschüssigen Alkalis der entstandene Methylalkohol sich mit dem anderen Alkohol gleichfalls nach dem obigen Schema unter Austritt von Wasser vereinigt. Daß Laugen auch hier, wie in zahllosen anderen Fällen, ihre bekannte kondensierende Wirkung ausüben, beweisen Versuche mit den substituierten Oxy-benzylalkoholen, denn auch jene Vertreter dieser Körperklasse, die wegen ungenügender Substitution mit Alkoholen allein erst bei höheren Temperaturen reagieren, werden schon auf dem Wasserbade veräthert, sobald man zur alkohol. Lösung etwas Alkali gibt.

Ob und wie die Lockerung des Hydroxyls in diesen Alkoholen elektronentheoretisch gedeutet werden kann, soll hier nicht untersucht werden. Es sei nur auf die bemerkenswerte Tatsache hingewiesen, daß Substituenten von so verschiedenem elektrochemischen Charakter wie Methyl und Halogene hier im wesentlichen die gleiche Wirkung ausüben.

Marburg, Chemisches Institut.

⁹⁾ vergl. z. B. B. 28, 2917 [1895], 32, 3316 [1899]; A. 301, 264 [1898], 302, 112, 122 [1898].