

**172. Julius v. Braun: Bemerkung zu der Notiz von K. v. Auwers:  
„Über leichte Methylierbarkeit alkoholischen Hydroxyls“.**

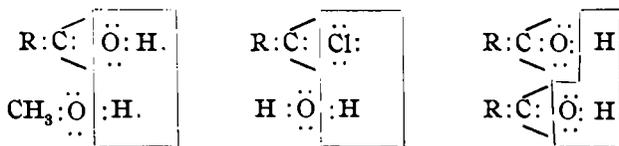
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.)  
(Eingegangen am 6. März 1931.)

In einer soeben erschienenen Notiz<sup>1)</sup> versucht K. v. Auwers zu beweisen, daß die kürzlich von mir, Anton und Weißbach nachgewiesene leichte Methylierbarkeit mit Dimethylsulfat und Alkali solcher OH-Verbindungen, in denen sich, nicht allzuweit vom OH, eine Doppelbindung, ein aromatischer Kern, ein quartäres N- und S-Atom oder endlich eine CN- bzw. SO<sub>2</sub>-Gruppe befinden, nicht darauf zurückzuführen ist, daß infolge einer Elektronen-Verschiebung das H-Atom der OH-Gruppe proton-ähnlich und reaktionsfähig wird, sondern daß die ganze OH-Gruppe diese Reaktionsfähigkeit erlangt und sich mit dem aus dem Dimethylsulfat gebildeten Methylalkohol umsetzt. Zum Beweis dafür, daß die lockere Bindung der OH-Gruppe an den Rest des Moleküls die Verantwortung für dieses Verhalten trägt, führt er an: 1. daß eine Reihe früher von ihm dargestellter, im Benzolkern substituierter Benzylalkohole sich mit Methylalkohol leicht in der OH-Gruppe methylieren läßt, 2. daß die diesen Benzylalkoholen entsprechenden Haloide ein reaktionsfähiges Halogen enthalten, und 3. daß diese Benzylalkohole sich z. T. leicht in Benzyläther verwandeln. Eine elektronische Deutung dieses Verhaltens der OH-Gruppe wird von v. Auwers nicht versucht.

In einer Verbindung  $R:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{C}}:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H$ , in welcher ein von R ausgehender



Elektronen-Zug im Sinne des Pfeils in die Erscheinung tritt, wird, ebenso wie in  $R:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{C}}:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$ , die Bindung des Sauerstoffs bzw. Chlors an das benachbarte C-Atom eine schwache sein, und eine Umsetzung im Sinne der Formeln:



wäre an sich wohl denkbar. Die Erklärung versagt aber in den von uns untersuchten Fällen: wie wir im Laufe unserer Versuche wiederholt feststellten, werden weder der Benzyl-, noch der  $\beta$ -Phenyl-äthylalkohol, noch endlich quartäre Ammoniumsalze, wie  $(CH_3)_3N(X) \cdot [CH_2]_3.OH$ , die durch Dimethylsulfat und Alkali spielend leicht im OH methyliert werden, irgendwie verändert, wenn man sie mit Holzgeist, auch unter Zusatz von Alkali, erwärmt. Gerade diese Beobachtungen waren es, die uns veranlaßten, diejenige Deutung für die von uns studierte Erscheinung zu wählen, die nicht nur einige substituierte Benzylalkohole, sondern ein großes und heterogenes Material umfaßt und — selbstverständlich — im Einklang mit den modernen Valenz-Vorstellungen steht.

<sup>1)</sup> B. 64, 533 [1931].