

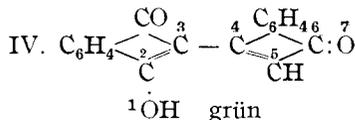
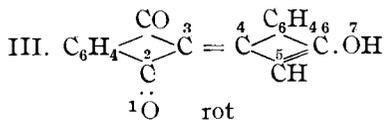
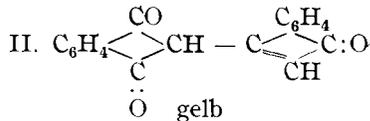
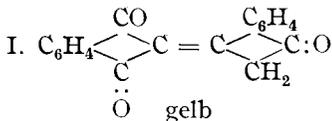
## 343. Gustav Wanag: Zum Verlauf der Alkylierung von Enolaten.

[Aus d. Synthet. Laborat. d. Universität Riga, Lettland.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1933.)

In einer gleichnamigen Arbeit kommen F. Adickes, G. v. Hessling und S. v. Müllenheim<sup>1)</sup> zu den Folgerungen, daß bei der Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Enolate die Bildung *C*-alkylierter Verbindungen direkt erfolgt, und die entsprechenden *O*-Alkyl-Äther nicht intermediär gebildet werden. Diese Resultate stimmen mit den Ansichten von W. Hüchel<sup>2)</sup> und F. Arndt<sup>3)</sup>, stehen aber in Widerspruch mit A. Hantzsch<sup>4)</sup>, der annimmt, das zunächst *O*-Alkyl-Äther entstehen, aus denen sekundär durch Umlagerung mehr oder weniger schnell die *C*-alkylierten Verbindungen gebildet werden. In einer Arbeit über Alkylbindone, deren ausführliche Beschreibung in kurzer Zeit folgen wird, habe ich einige Tatsachen beobachtet, welche die intermediäre Bildung von *O*-Alkyl-Äthern doch bestätigen.

Beim Kochen mit verd. Natronlauge geht das Iso-bindon (II) quantitativ in Bindon (I) über<sup>5)</sup>. Diesen Übergang kann man sich so vorstellen, daß die Enolform des Iso-bindons (IV) Wasser an seine konjugierte Doppelbindung (an 2.5 oder 2.7) anlagert und dann wieder abspaltet (an 2) unter Bildung von Bindon. Da letzteres als Enolform (III) ebensolche konjugierte Doppelbindung besitzt, so kann man erwarten, daß auch Bindon in analoger



Weise in Iso-bindon übergehen müßte. Solcher Übergang ist bisher aber nicht beobachtet worden.

Bei der Einwirkung von Alkylhalogeniden (und vielen anderen Halogeniden) auf Bindon in Gegenwart von überschüssigem Kaliumcarbonat, also auf das Kaliumsalz des Bindons (Kaliumbindonat), habe ich stets beobachtet, daß das überschüssige Kaliumcarbonat nach der Beendigung der Reaktion grün gefärbt war; nach dem Auflösen im Wasser einen grünen Rückstand hinterließ, der sich als das Kaliumsalz des Iso-bindons erwies. Da die Mengen dieses Salzes nicht groß waren und Bindon fast immer Spuren von Iso-bindon enthält, das sich dann im überschüssigen Kaliumcarbonat ansammelt, benutzte ich ein sorgfältig gereinigtes, vollständig isobindon-freies Bindon. Die Ergebnisse waren aber auch hier positiv. Kocht man eine Lösung des Bindons in Alkohol mit überschüssigem

<sup>1)</sup> B. 66, 826 [1933].    <sup>2)</sup> Theoret. Grundlagen d. Organ. Chemie, Bd. I [1931].

<sup>3)</sup> A. 499, 262 Anm. 1 [1932].

<sup>4)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 209, 215, 224 [1932].

<sup>5)</sup> W. M. Fischer u. G. Wanag, A. 489, 97 [1931].

Kaliumcarbonat allein, so ist keine Bildung von Iso-bindon nachzuweisen; fügt man aber Methyljodid (oder ein anderes Halogenid) zu, so tritt die Reaktion ein unter Bildung der *C*-Alkyl-bindone und des Iso-bindons. Die Entstehung des letzteren kann nur so erklärt werden, daß sich primär der *O*-Alkyl-Äther des Bindons bildet; dieser an seine konjugierte Doppelbindung Wasser anlagert (an 3.6 oder 1.6) und dann Alkohol abspaltet (an 6) unter Bildung von Iso-bindon-Kalium. Da dieses Salz in der Lösung des Bindon-Kaliums fast unlöslich ist, so geht es in den Niederschlag über und wird dadurch von der Wieder-umwandlung in Bindon geschützt. Diese Voraussetzung wird weiter durch die Tatsache gestützt, daß beim Kochen von reinem Methyl- oder Äthyläther des Bindons mit Kaliumcarbonat Iso-bindon in reichlicher Menge entsteht.

Also ist es möglich, nicht nur Iso-bindon in Bindon umzuwandeln, sondern auch Bindon in Iso-bindon, — dieses letztere jedoch nicht direkt, sondern nur über seine *O*-Alkyl-Äther. Da aber bei der Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Bindonate immer Iso-bindonate entstehen, so muß man annehmen, das auch intermediär *O*-Alkyl-Äther des Bindons sich bilden.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung von reinem Bindon.

Das gewöhnliche, nach W. Wislicenus und A. Kötzle<sup>6)</sup> dargestellte Bindon schmilzt bei etwa 206—208<sup>0</sup> und enthält wechselnde Mengen von Iso-bindon, das auf folgende Weise nachgewiesen und beseitigt werden kann. 20 g Bindon, 6 g Kaliumcarbonat und 200 ccm Wasser kocht man einige Minuten, bis fast alles gelöst ist. Dann fügt man noch 100 ccm Wasser zu, kocht auf, saugt ab und wäscht mit 200 ccm Wasser aus. Der größte Teil des Iso-bindons bleibt auf dem Filter als grünes, schwerlösliches Kaliumsalz; der Rest scheidet sich nach mehrtägigen Stehen des Filtrats aus. Dann saugt man ab, wäscht mit 1-proz. Kaliumcarbonat-Lösung aus und säuert das Filtrat mit Salzsäure an. Das ausgeschiedene Bindon krystallisiert man aus Eisessig um. Schmp. 209<sup>0</sup> unter Braunfärbung. Iso-bindonhaltiges Bindon färbt beim Schmelzen die Wände des Röhrchens grün.

#### Einwirkung von Methyljodid auf Bindon.

5 g Bindon (Schmp. 209<sup>0</sup>), 5 g Kaliumcarbonat und 100 ccm Methylalkohol kocht man 6 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß. Nach dem Absaugen bleibt auf dem Filter keine Spur irgendeiner grünen Verbindung. (Säuert man das Filtrat an und prüft das ausgeschiedene Bindon auf Iso-bindon mit Kaliumcarbonat, wie bei der Darstellung von reinem Bindon beschrieben ist, so sind auch auf diese Weise keine Spuren von Iso-bindon nachweisbar.) Zu dem Filtrat gibt man von neuem 2 g Kaliumcarbonat und 5 g Methyljodid und kocht weiter 6 Stdn., unter nochmaligem Zusatz von 2 g Kaliumcarbonat und 3 g Methyljodid. Nach dem Absaugen bleibt auf dem Filter grünes Kaliumisobindonat (nach dem Auskochen mit Wasser 0.1 g). Aus dem Filtrat scheidet, nach dem Verdünnen mit Wasser und neuem Filtrieren, Salzsäure eine gelbe Verbindung aus, die aus Alkohol in grünlich-

<sup>6)</sup> A. 252, 77 [1889].

gelben, feinen Nadeln krystallisiert. Sie schmilzt bei 174<sup>0</sup> und ist in allen Eigenschaften völlig identisch mit dem schon früher von A. Hantzsch und J. Zortman<sup>7)</sup> dargestellten *C*-Methyl-bindon. Ausbeute 3.5 g.

0.1210 g Sbst.: 0.3522 g CO<sub>2</sub>, 0.0454 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (288.1). Ber. C 79.14, H 4.20. Gef. C 79.38, H 4.20.

#### Darstellung von reinem *O*-Methyläther des Bindons.

Der nach E. Hoyer<sup>8)</sup> dargestellte und nach A. Hantzsch und J. Zortman<sup>7)</sup> gereinigte Bindon-methyläther ist fast rein; er enthält nur Spuren von Bindon und stets auch Iso-bindon (aus unreinem Bindon). Ein sehr reines Produkt kann man in folgender Weise darstellen (auch aus isobindonhaltigem Bindon): 20 g Bindon suspendiert man in 200 ccm Methylalkohol und sättigt mit Chlorwasserstoffgas. Am anderen Tage saugt man ab und wäscht mit Methylalkohol aus. Den Rückstand auf dem Filter übergießt man mit 400 ccm Methylalkohol, fügt 20 g Kaliumcarbonat zu und erhitzt 1/2 Stde. auf dem Wasserbade unter Rückfluß. Dann saugt man ab, wäscht mit Methylalkohol aus und verdünnt das Filtrat mit Wasser. Am anderen Tage saugt man den ausgeschiedenen *O*-Methyläther des Bindons ab, wäscht mit Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr rot abläuft, und krystallisiert aus Benzol um. Schmp. 217<sup>0</sup> (nach A. Hantzsch und J. Zortman: 213<sup>0</sup>, nach E. Hoyer: 196<sup>0</sup>). Ausbeute 12 g. Durch Ansäuern des roten Filtrats gewinnt man 5.6 g Bindon zurück.

0.1333 g Sbst.: 0.3863 g CO<sub>2</sub>, 0.0520 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (288.1). Ber. C 79.14, H 4.20. Gef. C 79.05, H 4.37.

#### Verseifung des Bindon-*O*-methyläthers.

4 g Bindon-methyläther (Schmp. 217<sup>0</sup>), 4 g Kaliumcarbonat und 100 ccm Methylalkohol kocht man auf dem Wasserbade unter Rückfluß, saugt nach mehreren Stunden ab und wäscht mit Methylalkohol aus. Auf dem Filter bleibt grünes Kaliumisobindonat. Zum Filtrat gibt man von neuem etwa 2 g Kaliumcarbonat und kocht einige Stunden weiter; es bleibt beim Absaugen auf dem Filter wieder ein grüner Niederschlag. Aus diesen Tatsachen ist ersichtlich, daß die Bildung des Iso-bindons parallel der Verseifung des Äthers geht. Nach 13-stdg. Kochen werden die Rückstände auf dem Filter mit Wasser ausgekocht; hierbei hinterbleiben 0.3 g Kaliumisobindonat. Beim Stehen des methylalkoholischen Filtrats scheidet sich noch 0.1 g Kaliumisobindonat ab. Nach dem Verdünnen mit Wasser erhält man 1.6 g unveränderten Äther zurück, der nach dem Auskochen mit Benzol noch etwa 0.1 g Kaliumisobindonat hinterläßt. Auch das aus dem roten Filtrat ausgeschiedene Bindon ist isobindonhaltig. Nach 13-stdg. Kochen waren mithin 2.5 g (62.5 %) des angewandten Äthers verseift und etwa 0.5 g Iso-bindon gewonnen worden.

Bei der Verseifung mit Säuren bildet sich dagegen keine Spur von Iso-bindon. Bindon-methyläther löst man in siedendem Eisessig, gibt etwas konz. Salzsäure zu und kocht einige Minuten, bis eine rein gelbe Lösung entsteht. Nach starker Verdünnung mit Wasser fällt gelbes Bindon aus. Nach der Behandlung mit Kaliumcarbonat, wie bei der Darstellung von

<sup>7)</sup> A. 392, 322 [1912].

<sup>8)</sup> B. 34, 3271 [1901].

reinem Bindon beschrieben ist, verbleibt auf dem Filter weder ein grüner Rückstand noch eine grüne Färbung.

Daß die grünen Rückstände Kaliumisobindonate sind, wird wie folgt nachgewiesen: Kocht man das grüne Produkt mit etwas Eisessig, so hinterbleibt eine gelbe Verbindung. Nach dem Umkrystallisieren aus etwas Nitro-benzol schmilzt sie bei  $330^{\circ}$  und zeigt alle Eigenschaften des Iso-bindons. Kocht man es mit  $n/_{10}$ -NaOH, so fällt aus dem roten Filtrat beim Ansäuern Bindon aus, das durch seinen Schmelzpunkt und durch die blauviolette Färbung mit Bleidioxid<sup>9)</sup> charakterisiert wird.

Hrn. Prof. Waldemar M. Fischer bin ich für sein förderndes Interesse zu Dank verpflichtet.

### 344. Erich Tiede und Heinz Lüders: Lumineszenzfähige Aluminiumoxyde und ihre krystallochemischen Beziehungen zu den natürlichen und synthetischen Edelsteinen vom Korund-Typus und deren Färbungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. September 1933.)

Vor einiger Zeit haben E. Tiede und R. Piwonka<sup>1)</sup> hier chemisch und auch physikalisch genau definierte, lumineszenzfähige Präparate der Korund-Reihe beschrieben und auf die typischen Unterschiede zwischen den echten  $Al_2O_3/Pt$ - und  $Al_2O_3/Mn$ -Phosphoren und den nur fluoreszierenden, durch Chrom, Rhodium und Titan aktivierten Aluminiumoxyd-Präparaten hingewiesen. Auf Grund der experimentellen Ergebnisse wurde die Ansicht vertreten, daß die im Korund-Gitter selbst krystallisierenden Oxyde von Chrom, Rhodium und Titan infolge ihrer isomorphen Einlagerung in das Aluminiumoxyd-Grundmaterial und der damit verbundenen, nur geringen Gitter-Störung nur fluoreszieren bei der Erregung durch Kathoden-Strahlen. Durch die nicht isomorphe Einbettung von Platin und Mangan aber erhält man Präparate, die in allen Einzelheiten sich wie Lenard-Phosphore verhalten und durch ein entsprechend langes Nachleuchten nach geeigneter Erregung ausgezeichnet sind.

Nach der Veröffentlichung von Tiede und Piwonka wurden diese Resultate von O. Deutschbein in einer von R. Tomaschek angeregten physikalischen Arbeit über Chrom-Phosphore<sup>2)</sup> bestätigt. Auch diese Autoren sehen in Übereinstimmung mit älteren Ansichten von R. Klemm<sup>3)</sup> für einen Chrom-Phosphor die isomorphe Einlagerung als Vorbedingung an. Auch sie finden, daß nur  $\alpha$ -Aluminiumoxyd für fluoreszenzfähige Systeme in Frage kommt — eine Gitter-Struktur also, wie sie auch im natürlichen Rubin vorliegt. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, daß Tiede und Piwonka und später ebenso auch Deutschbein das erste Auftreten der charakte-

<sup>9)</sup> G. Wanag, A. 494, 110 [1932].

<sup>1)</sup> B. 64, 2252 [1931]; vergl. d. Dissertation von R. Piwonka „ $Al_2O_3$ -Phosphore“ (Berlin, 1932); vergl. die Studie von Saburo Izawa, C. 1933, I 3682 (Febr. 1933).

<sup>2)</sup> Ann. Physik [5] 14, 752 [1932]; Ztschr. Physik 77, 489 [1932].

<sup>3)</sup> Fortschr. Mineralog., Krystallogr., Petrogr. 12, 47 [1927].