

Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Resacetophenonkalium

von

Georg Gregor.

Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium des Prof. R. Přibram in Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1894.)

Vor Kurzem berichtete A. Wechsler¹ über das Diäthylresacetophenon, welchen Körper er bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Resacetophenonkalium in alkoholischer Lösung erhielt. Wechsler begnügte sich mit der Isolirung dieses als Hauptproduct entstandenen Körpers, weil es sich ihm um Beantwortung ganz anderer Fragen handelte und stellte fest, dass die beiden Äthylgruppen als Äthoxylgruppen in das Resacetophenon eingetreten sind.

Mir schien es wünschenswerth, zu constatiren, ob nicht bei der erwähnten Reaction auch andere Substanzen sich gebildet haben, und zwar insbesondere solche, bei welchen eine oder mehrere Äthylgruppen direct an den Kohlenstoff des Benzolringes angelagert wurden. Auf Grund der bekannten umfassenden Arbeiten von Herzig und Zeisel² über die Alkyilirung der Phenole war die Möglichkeit zur Entstehung von derartigen Substanzen nicht ausgeschlossen.

Ich habe desshalb den von Wechsler angeführten Versuch wiederholt und hiebei insbesondere auf die Nebenproducte der Reaction Rücksicht genommen. Es gelang mir neben dem Di-

¹ Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1894.

² Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1888, 1889, 1890.

äthylproduct,¹ welches in Wasser und Kalilauge unlöslich ist, geringe Mengen eines in Kali löslichen Körpers zu isoliren; dieses Product erwies sich nach den vorgenommenen, im Nachstehenden angeführten Analysen unzweideutig als Monoäthylresacetophenon. Es ergibt sich mithin, dass ein Eintritt des Alkyls in den Benzolkern bei dieser Reaction überhaupt nicht stattfindet.

Bei der Reaction mit Jodmethyl ergab sich, dass auch hier nicht mehr als zwei Alkylgruppen in das Resacetophenon eingetreten waren. Im Gegentheile zu der Reaction mit Jodäthyl konnte ich jedoch die Bildung eines Dimethylresacetophenons constatiren, welches eine Methylgruppe direct an den Benzolring angelagert enthält, mithin als ein Derivat des secundär-tertiären Resorcins gelten muss; daneben waren auch die beiden Analoga des Äthylirungsprocesses nachweisbar.

Resacetophenonmonoäthyläther.

Das durch Einwirkung des Resacetophenonkaliums und Jodäthyls gewonnene Reactionsproduct wurde nach Abdestillirung des Alkohols mit Wasser und Äther behandelt. Dem ätherischen Auszuge konnte nun mittelst Kalilauge der Resacetophenonmonoäthyläther entzogen werden. In die alkalische Lösung desselben wurde Kohlensäure bis zum Eintritt neutraler Reaction eingeleitet und hierauf mit Äther extrahirt. Nach dem Abdunsten des Äthers erstarrte der Rückstand zu einer krystallinischen Masse. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die Substanz in langen, farblosen Nadeln rein erhalten. Dieselbe schmilzt bei 48° C.; die wässrige Ausschüttlung färbt sich mit Eisenchlorid rothbraun mit einem Stich ins Violette.

Die Analyse ergab:

- I. 0·2473 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt,
0·1482 g Wasser und 0·6025 g Kohlensäure.

¹ Der Schmelzpunkt des Diäthylproductes ist in Folge eines unliebsamen Druckfehlers in der früher erwähnten Abhandlung A. Wechsler's nicht richtig angegeben. Derselbe liegt bei 70° und nicht bei 78°.

II. 0·2165 g Substanz gaben im Zeisel'schen Apparate
0·284 g Jodsilber.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_7O_2-OC_2H_5$
	I.	II.	
C	66·43	—	66·66
H	6·65	—	6·66
OC_2H_5	—	25·11	25·0

Einwirkung von Jodmethyl auf Resacetophenonkalium.

80 g reines Resacetophenon und 100 g Ätzkali wurden in circa 1 l Methylalkohol gelöst und langsam 250 g Jodmethyl eintropfen gelassen. Die Reaction wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter Anwendung eines Rückflusskühlers begünstigt. Diese Zahlen entsprechen beiläufig dem Verhältniss von 1 Moleküle Resacetophenon zu 6 Molekülen Jodmethyl und 6 Molekülen Kali.

Das Erwärmen wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction fortgesetzt; dazu waren drei bis vier Stunden nothwendig. Hierauf wurden wieder 100 g Ätzkali in der Reactionsflüssigkeit gelöst und 250 g Jodmethyl in der erwähnten Art zugefügt und neuerdings bis zur neutralen Reaction gekocht. Nach möglichst vollständigem Abdestilliren des Methylalkohols wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen. Beim Hinzufügen des Wassers schied sich an der Oberfläche eine braungefärbte Substanz ab.

Das mit Wasser versetzte Reactionsproduct wurde mit Äther extrahirt, wobei die erwähnte, auf dem Wasser schwimmende Substanz in Äther aufgenommen wurde. Der Äther wurde hierauf einigemale mit verdünnter Kalilauge gewaschen, bis sich die letztere nicht mehr färbte. Durch dieses Waschen wurden dem Äther phenolartige Körper entzogen.

Die Menge der in die alkalische Flüssigkeit übergegangenen Antheile war geringer, als jene der in Kalilauge unlöslichen.

I. Die in Kali unlöslichen Methylproducte.

Der ätherische Auszug hinterliess nach Entfernung des Äthers eine braungefärbte, aromatisch riechende Flüssigkeit, die später krystallinisch erstarrte. Diese krystallinische Masse wurde in Alkohol gelöst und mit viel Wasser versetzt. Dabei schieden sich gelbe Flocken ab, die in der wässrigen, stark milchig getrübbten Flüssigkeit suspendirt blieben, während am Boden sich ein gelbbrauner, ziemlich dickflüssiger, ölartiger Körper absetzte. Nach Abtrennung dieses schweren Öles filtrirte ich die wässrige Partie, sammelte die gelbe, flockige Substanz auf einem Filter, löste nochmals in Alkohol und fällte neuerdings mit Wasser. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis die Substanz sich in ganz weissen, seidig glänzenden Flocken abschied.

Die oben erwähnte milchige Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestillirt.

Nach dem Abdestilliren hinterblieb eine dunkelbraune, aromatisch riechende, ölige Flüssigkeit, welche mit dem oben-erwähnten Öle vermischt wurde. Dieses Öl erstarrt bei einer Temperatur unter 0° C. grösstentheils zu einer krystallinischen Masse und liess sich nach dem Absaugen auf einer Thonplatte völlig trocken gewinnen, wobei es geruchlos wurde. Die Thonplatte nahm dabei ganz kleine Mengen bei dieser Temperatur nicht erstarrender Flüssigkeit auf, welcher eben der aromatische Geruch zukommt. Die Menge dieses Öles war leider so gering, dass ich von einer näheren Untersuchung desselben absehen musste. Die abgesaugte Substanz, aus Alkohol umkrystallirt, stellte sich in feinen Schuppen dar. Eine nach dem Austrocknen über Schwefelsäure vorgenommene Schmelzpunktbestimmung gab kein scharfes Resultat. Der Schmelzpunkt schwankte zwischen 28 — 50° C. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gelang es jedoch, die Substanz weiterhin zu reinigen. Die Bestimmung des Schmelzpunktes führte zu den Zahlen 29° bis 32° C.

Während die Elementaranalyse dieses Körpers ziemlich gut auf ein Dimethylresacetophenon passte, zeigte die Methoxylbestimmung nach Zeisel, dass noch immer kein einheitlicher

Körper vorlag. Bei den Analysen ergab diese Substanz folgende Zahlen:

- I. 0·2572 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0·1558 g Wasser und 0·6247 g Kohlensäure.
- II. 0·281 g Substanz lieferten bei der Methoxylbestimmung im Zeisel'schen Apparate 0·663 g Jodsilber.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für
	1	2	$C_8H_6O(OCH_3)_2$
C	66·25	—	66·66
H	6·72	—	6·66
OCH ₃	—	31·12	34·44

Da ich von dieser Substanz nur circa 2 g als Rohproduct erhielt und diese Menge sich bei der wiederholten Umkrystallisation erheblich verminderte, so kann ich ein definitives Urtheil über die Natur dieses Körpers nicht fällen, immerhin glaube ich annehmen zu dürfen, dass es sich hier wesentlich um die Verbindung Resacetophenondimethyläther handelt. Die wässrige Ausschüttlung der Substanz zeigt keine Färbung mit Eisenchlorid.

Die durch Ausfällen der alkoholischen Lösung des Reactionsproductes mit Wasser gewonnene Substanz habe ich durch wiederholtes Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Wasser gereinigt; dabei wird dieselbe in Form weisser seiden-glänzender Flocken erhalten, die bei 83° C. schmelzen und sich in Alkohol, Äther, Petroläther leicht auflösen. Die wässrige Ausschüttlung derselben wird durch Eisenchlorid schwach rosa gefärbt, später geht diese Färbung in violett über.

Die Analysen lieferten folgende Daten:

- I. 0·1738 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0·1041 g Wasser und 0·4198 g Kohlensäure.
- II. 0·2909 g Substanz gaben 0·1718 g Wasser und 0·6999 g Kohlensäure.
- III. 0·2277 g Substanz gaben 0·1376 g Wasser und 0·5495 g Kohlensäure.

In 100 Theilen

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	65·88	65·62	65·83
H	6·65	6·56	6·71
	Berechnet für		
	$C_8H_6O_3(CH_3)_2$	$C_8H_7O_3-CH_3$	
C	66·66	65·06	
H	6·66	6·02	

Es liegen sämmtliche gefundenen Werthe zwischen jenen Procentgehaltzahlen, welche die Theorie für ein Di- und ein Monomethylresacetophenon fordert, es dürfte also die Substanz trotz des scharfen Schmelzpunktes ein sehr inniges Gemisch beider Körper sein.

Da durch das wiederholte Fällen der alkoholischen Lösung sich weder die Zusammensetzung, noch der Schmelzpunkt änderte, versuchte ich die weitere Trennung durch Umkrystallisiren aus anderen Lösungsmitteln; hiezu eignete sich am besten der Petroleumäther. Die Substanz löst sich in demselben beim Erhitzen ziemlich leicht auf und scheidet sich beim Erkalten in zwei verschiedenen Krystallformen ab, nämlich in farblosen Blättchen und in sternförmig angelegten, nadelförmigen, weissen Kryställchen. Die letzteren waren in viel geringerer Menge vorhanden, konnten leicht entfernt und so eine Substanz erhalten werden, die den Schmelzpunkt 80—81° C. zeigte und sich mit verdünnter Eisenchloridlösung anfänglich nicht, später rosa, endlich rothviolett färbte.

Die Analyse dieser Substanz ergab:

- I. 0·2229 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0·1345 g Wasser und 0·5446 g Kohlensäure.
- II. 0·2666 g Substanz gaben im Zeisel'schen Apparate 0·3467 g Jodsilber.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_6O_2(CH_3)(OCH_3)$
	I	II	
C	66·63	—	66·66
H	6·70	—	6·66
OCH_3	—	17·14	17·22

Durch diese Analysen ist sichergestellt, dass die Substanz ein Dimethylresacetophenon ist, in welchem eine Methylgruppe direct an den Benzolring gelagert ist, während die andere in Form von Methoxyl vorhanden ist.

Nach den Erfahrungen von Herzig und Zeisel gelegentlich ihrer Versuche über die Alkylierung des Resorcins, wobei sie bei der Interpretirung des Vorganges der Reaction zu der Annahme einer secundär-tertiären Form gelangten, konnte ich mir von vornherein von der Einwirkung mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin behufs Nachweisung des Ketoncharakters nicht viel versprechen. Wenn auch die vorliegende Substanz höchstwahrscheinlich mit Hydroxylamin reagirt und ein fassbares Product ergeben hätte, und zwar wegen der im Resacetophenon als Ketongruppe enthaltenen Acetylrestes, so würde das doch noch kein genügender Beweis für das Vorhandensein einer Ketongruppe innerhalb des Benzolringes gewesen sein.

Ich versuchte deshalb durch Oxydation zu einer Aufklärung über die Constitution zu gelangen.

Zu der in Wasser suspendirten, eben beschriebenen Substanz wurde unter öfterem Umschütteln eine alkalische Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt. Den angewendeten Gewichtsmengen wurde das Verhältniss von 1 Mol. Substanz zu 2 Mol. Permanganat und 2 Mol. Ätzkali zu Grunde gelegt. Die violette Farbe geht alsbald in grün über und es tritt erst nach einigen Stunden Entfärbung ein. Nach dem Abfiltriren des gebildeten Braunsteins liess sich der alkalischen Lösung mittelst Äther ein grosser Theil der angewendeten unzersetzten Substanz entziehen.

Behufs Nachweisung etwa entstandener saurer Producte wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther

extrahirt. Der Ätherrückstand war aber so gering, dass von weiteren Versuchen Abstand genommen werden musste. Auch wenn ich auf 1 Mol. Substanz 4 Mol. Permanganat und 4 Mol. Kali einwirken liess, konnte ich keine nennenswerthe Ausbeute an sauren Producten erzielen.

II. Die in Kali löslichen Producte.

Die Kalilauge, mit welcher, wie schon oben erwähnt, der ätherische Auszug des Reactionsproductes gewaschen wurde, färbte sich dunkelrothbraun. Nach Abhebung der ätherischen Schichte wurde in die wässrige Lösung Kohlensäure bis zum Eintritt der neutralen Reaction eingeleitet; dabei schied sich am Boden des Gefässes ein Öl ab, welches ich abermals mit Äther extrahirte. Nach Abdestillirung des letzteren hinterblieb ein rothbrauner, flüssiger Körper, der nach vollständigem Abdunsten allmählig krystallinisch erstarrte. Beim Umkrystallisiren des letzteren aus Alkohol schieden sich Krystalle von zwei verschiedenen Formen ab. Da die Vermuthung vorlag, dass der eine von den beiden Körpern Resacetophenon sein könnte, so wurde die krystallinische Masse mit heissem Wasser wiederholt behandelt, wobei etwa vorhandenes Resacetophenon in Lösung gehen musste; der grösste Theil derselben gelangte dabei zum Schmelzen und es ging nur eine geringe Menge in Lösung.

Aus den Waschwässern schieden sich nach entsprechendem Einengen Krystalle vom Habitus des Resacetophenons ab und konnten als solches durch die charakteristische Eisenreaction und den Schmelzpunkt weiterhin identificirt werden.

Das zurückgebliebene Öl wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; die völlig farblosen Krystalle schmelzen bei 49° C. und färben sich auf Zusatz von Eisenchloridlösung dunkelrothbraun.

Die Analyse ergab:

- I. 0·2322 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0·1251 g Wasser und 0·5518 g Kohlensäure.
- II. 0·2515 g Substanz gaben im Zeisel'schen Apparate 0·36 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_8H_7O_2-OCH_3$
C	64·81	—	65·06
H	5·98	—	6·02
OCH ₃	—	18·87	18·67

Mithin ist der analysirte Körper ein Resacetophenonmonoäthyläther.

Aus den vorstehenden Versuchen geht mithin hervor, dass im Gegensatze zu der Einwirkung von Jodäthyl auf Resorcinkalium, wobei Herzig und Zeisel sogar den Eintritt von vier Alkylgruppen beobachten konnten, nicht mehr als zwei Alkyle zur Reaction gelangen. Es mag diese Erscheinung darin ihre Begründung haben, dass der Eintritt der Acetylgruppe in den Benzolring hindernd auf die weitere Substitution der Wasserstoffatome durch Alkyle einwirkt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.