Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität
Greifswald.

Ueber die Spaltbarkeit
substituierter Phenylbenzyläther durch Alkalien;
von *K. Auwers*.

(Eingelaufen am 17. August 1907.)

Im Anschluss an die Beobachtungen, die E. Rietz und ich vor Kurzem an dieser Stelle¹⁾ über die Spaltbarkeit gewisser Diphenylmethanderivate bei der Bromirung mitgetheilt haben, soll im Folgenden über eine Versuchsreihe berichtet werden, die einen ähnlichen Gegenstand behandelt, nämlich den Zusammenhang zwischen Constitution und Verseifbarkeit bei Phenylbenzyläthern.

Den Anstoss zu dieser Untersuchung gab das auffallende chemische Verhalten gewisser Phenylbenzyläther, die bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen von Natriumäthylat und Estern des Schemas

¹⁾ Diese Annalen **356**, 152 (1907).

entstanden²⁾. Diese Verbindungen, als deren Vertreter der Aether von der Formel

angeführt werden möge, werden nämlich nicht nur durch starke Säuren, wie die Halogenwasserstoffsäuren, zersetzt, sondern schon durch gelindes Erwärmen mit alkoholischen Laugen verseift; ja, selbst kochendes Essigsäureanhydrid vermag diese Aether zu spalten.

Als wahrscheinlichste Ursache der leichten Spaltbarkeit dieser Verbindungen war die Anhäufung negativer Substituenten in ihrem Molekül anzusehen, denn schon Kumpf³⁾ und Frische⁴⁾ hatten im Laboratorium von Lothar Meyer festgestellt, dass die Di- und Trinitroderivate des Phenyl- und p-Kresylbenzyläthers durch alkoholisches Kali verseift werden, während die Mononitroderivate und die Stammsubstanzen unter den gleichen Bedingungen unangegriffen bleiben.

Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen und gleichzeitig zu ermitteln, ob Natur, Zahl und Stellung negativer Substanzen einen bestimmten Einfluss auf die Beständigkeit von Phenylbenzyläthern ausüben, habe ich bereits vor Jahren im Heidelberger Universitätslaboratorium gemeinsam mit Herrn W. Hagenburger Versuche über das Verhalten halogenirter Phenylbenzyläther gegen alkoholische Natronlauge angestellt. Die Aether wurden dabei drei Tage lang mit zehncprocentiger Lauge im lebhaft siedenden Wasserbade gekocht; aldann wurde festgestellt, ob und in welchem Betrage Spaltung eingetreten war.

²⁾ Auwers, Traun und Welde, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3317 (1899).

³⁾ Diese Annalen **224**, 96 (1884).

⁴⁾ Diese Annalen **224**, 137 (1884).

Zur Untersuchung gelangten folgende Verbindungen:

Die ersten elf Aether wurden unter den angegebenen Bedingungen nicht in nachweisbarem Betrage gespalten, denn sie wurden mit unveränderten Eigenschaften zurückgewonnen, und die Bildung von Phenolen konnte in keinem Falle beobachtet werden. Dagegen wurden die letzten fünf Aether glatt verseift, und zwar in der Regel bereits im Laufe eines Tages oder in noch kürzerer Zeit. Von den Spaltungsproducten wurden die Phenole in reinem Zustande isolirt und an ihren Schmelzpunkten und sonstigen Eigenschaften erkannt.

Es geht daraus hervor, dass bei diesen Aethern der Eintritt von zwei Halogenatomen in keinem Falle genügt, um leichte Spaltbarkeit hervorzurufen, ganz gleichgültig, in welcher Stellung sich diese Substituenten befinden, und wie sie auf beide Kerne vertheilt sind.

Auch der Eintritt von drei Bromatomen ist wirkungslos, wenn dabei die Substitution in beiden Kernen erfolgt. Dagegen entstehen regelmässig leichtzersetzliche Verbindungen, wenn drei oder mehr Halogenatome in den sauerstoffhaltigen Kern eintreten. Ob die Wirkung die gleiche ist, wenn sich die drei Substituenten im anderen Kern befinden, konnte wegen Mangels an passendem Material bis jetzt leider nicht geprüft werden. Ebenso bleibt die Frage noch offen, wie sich ein Aether verhalten wird, der vierfach halogenirt ist, dessen Substituenten sich jedoch paarweise auf beide Kerne vertheilen.

Im Allgemeinen setzen Halogene die Beständigkeit solcher Aether gegen Alkali weniger stark herab als Nitrogruppen, denn nach den Versuchen von Kumpf und Frische sind von den Nitroverbindungen bereits die Biderivate verhältnissmässig leicht zersetzlich, während selbst das gemischte Product Nr. 11 mit einem Bromatom und einer Nitrogruppe im sauerstoffhaltigen Kern beständig ist. Die stärkere Wirkung der Nitrogruppe erhellt auch aus dem Vergleich der ähnlich constituirten Aether Nr. 8 und 9 einerseits, 16 andererseits, von denen nur die nitrirte Verbindung leicht spaltbar ist.

Ob zwischen den einzelnen Halogenen in dieser Hinsicht ein wesentlicher Unterschied besteht, ist nicht mit Sicherheit ermittelt worden, doch scheinen, soweit man nach dem zeitlichen Verlauf einiger Spaltungversuche urtheilen darf, *ceteris paribus* die Jodderivate am zersetzlichsten, die Chlorderivate am widerstandsfähigsten zu sein.

Da ich im Laufe der letzten Jahre⁵⁾ mehrfach Gelegenheit hatte zu beobachten, dass der Eintritt von Methyl in das Mole-

⁵⁾ Vergl. z. B. diese Annalen **344**, 129 (1906); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3583 (1899); **37**, 1473 (1904).

kül bestimmter Stammsubstanzen deren Beständigkeit häufig in ähnlicher, ja zum Theil noch stärkerer Weise herabsetzt, als es im vorliegenden Falle negative Substituenten thun, habe ich nachträglich Herrn Dr. O. Mahler veranlasst, die beiden Aether

darzustellen und ihr Verhalten gegen alkoholische Lauge zu prüfen. Beide Substanzen erwiesen sich als völlig beständig. Methylgruppen sind also bei diesen Körpern wirkungslos.

Erwähnt sei schliesslich noch, dass jene ersten elf Aether, die durch Lauge nicht verseift werden konnten, von Bromwasserstoff in essigsaurer Lösung bei Wasserbadtemperatur rasch und glatt zerlegt werden.

Ueber den Verlauf und die Aufarbeitung der einzelnen Spaltungsversuche ist nichts Wesentliches mitzutheilen; es mögen daher einige kurze Angaben über Darstellung und Eigenschaften der noch nicht bekannten Aether genügen.

Die Darstellung der Aether erfolgte im Allgemeinen nach folgendem Recept: Aequimolekulare Mengen des betreffenden Phenols und Benzylchlorids oder -bromids wurden mit der für ein Molekulargewicht berechneten Menge Natriumäthylat in fünfprocentiger alkoholischer Lösung so lange auf dem Wasserbade gekocht, bis die Reaction neutral geworden war. In manchen Fällen schied sich beim Erkalten das Reactionsproduct in Krystallen aus, die man abfiltrirte, durch Waschen mit Wasser von anorganischer Substanz befreite und dann umkrystallisirte. Meist erhielt man jedoch den Aether erst nach dem Abdunsten des Alkohols auf Zusatz von Wasser. Blieb das Reactionsproduct ölig, so verdünnte man stark mit Wasser, nahm in Aether auf, schüttelte den Auszug mit verdünnter Lauge, trocknete über geglühtem Natriumsulfat und verdampfte schliesslich

den Aether. War der Rückstand noch ölig, so wurde er im Vacuum destillirt; nur sehr empfindliche Substanzen, die selbst unter vermindertem Drucke nicht ganz unzersetzt übergangen, wurden ohne weitere Reinigung analysirt und, falls sie sich hierbei als rein erwiesen, für die Spaltungsversuche verwendet.

o-Bromphenylbenzyläther.

Schwach gelblich gefärbtes Oel. Zersetzt sich bei der Destillation. Mischt sich leicht mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,3311 g gaben nach Carius 0,2347 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{11}OBr$	
Br	30,4	30,2

p-Bromphenylbenzyläther.

Schwach rosa gefärbte, seideglänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 64—65°. Leicht löslich in Aether, Eisessig, Benzol und Ligroïn, sowie warmem Methyl- und Aethylalkohol.

0,1422 g gaben nach Carius 0,1013 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{11}OBr$	
Br	30,4	30,3

o-Bromphenyl-o-brombenzyläther.

Dickflüssiges Oel, das allmählich zu Krystallen erstarrte, die wenig über Zimmertemperatur schmolzen. Bei Krystallisationsversuchen schied sich der Körper regelmässig znnächst ölig aus. Leicht löslich.

0,1051 g gaben nach Carius 0,1160 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{10}OBr_2$	
Br	46,8	47,0

p-Bromphenyl-p-brombenzyläther.

Kleine, glänzende, weisse Nadeln aus Alkohol. Leicht löslich in der Hitze in Methyl- und Aethylalkohol, sowie Ligroïn, schon in der Kälte in Benzol, Aether und Eisessig. Schmelzpunkt 111°.

0,1903 g gaben nach Carius 0,2098 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{10}OBr_2$	
Br	46,8	46,9

p-Bromphenyl-o-brombenzyläther.

Nicht unzersetzt siedendes Oel. Leicht mischbar mit den gebräuchlichen Mitteln, mit Methyl- und Aethylalkohol jedoch erst bei gelindem Erwärmen.

0,5646 g gaben nach Carius 0,6211 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{10}OBr_2$	
Br	46,8	46,8

o-Bromphenyl-p-brombenzyläther.

Kleine, weisse Nadelchen vom Schmelzp. 72—74° aus Alkohol. Leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, sowie kaltem Aether, Chloroform und Benzol, mässig in Ligroin und Petroläther.

0,2230 g gaben nach Carius 0,2453 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{10}OBr_2$	
Br	46,8	46,8

o,p-Dibromphenylbenzyläther.

Kleine, glänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 68°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig, mässig in Methyl- und Aethylalkohol.

0,1892 g gaben nach Carius 0,2077 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{10}OBr_2$	
Br	46,8	46,7

o,p-Dibromphenyl-o-brombenzyläther.

Lange, weisse, seideglänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 79°. Im Allgemeinen leicht löslich.

0,2391 g gaben nach Carius 0,3208 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_9OBr_3$	
Br	57,0	57,1

o,p-Dibromphenyl-p-brombenzyläther.

Lange, weisse, seideglänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 93°. Leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, mässig in Methyl- und Aethylalkohol.

0,1392 g gaben nach Carius 0,1868 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_9OBr_3$	
Br	57,0	57,1

o,p-Dichlorphenylbenzyläther.

Derbe, würfelförmige Krystalle aus Aether oder Alkohol. Schmelzp. 61—62°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln.

0,1861 g gaben nach Carius 0,2134 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{10}OCl_2$	
Cl	28,1	28,4

p-Brom-o-nitrophenylbenzyläther.

Glänzende, schwach gelb gefärbte, lange Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 84—85°. Im Allgemeinen leicht löslich.

0,2734 g gaben nach Carius 0,1660 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{10}O_3NBr$	
Br	26,0	25,8

sym. Tribromphenylbenzyläther.

Feine, weisse, seideglänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 85°. Leicht löslich.

0,1798 g gaben nach Carius 0,2419 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_9OBr_3$	
Br	57,0	57,2

Pentabromphenylbenzyläther.

Lange, weisse, seideglänzende Nadeln aus Eisessig. Schmelzpunkt 203—204°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol,

schwer in Aether und Eisessig; sehr schwer in Alkohol und Ligoïn.

0,1838 g gaben nach Carius 0,2980 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_7OBr_5$	
Br	69,1	69,0

sym. Trichlorphenylbenzyläther.

Lange, weisse, zarte Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 64° bis 65°. Im Allgemeinen leicht löslich.

0,1779 g gaben nach Carius 0,2684 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_9OCl_3$	
Cl	37,0	37,3

Trijod-m-kresylbenzyläther.

Zarte, weisse Nadelchen aus Alkohol. Schmelzp. 131°. Leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, mässig in Alkohol und Ligoïn.

0,0569 g gaben nach Carius 0,0693 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{11}OJ_3$	
J	66,2	65,8

o,p-Dichlorphenyl-p-nitrobenzyläther.

Schwach gelb gefärbte, lange Nadeln aus Aether. Schmelzpunkt 148—150°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol und Aether, mässig in Ligoïn und Petroläther.

0,0950 g gaben nach Carius 0,0910 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_9O_3NCl_2$	
Cl	23,8	23,7

Pseudocumylbenzyläther.

Kleine, flache, glänzende Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt 45°. Leicht löslich.

0,1705 g gaben 0,5308 CO_2 und 0,1300 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$	
C	85,0	84,9
H	8,0	8,5

Dibrompseudocumylbenzyläther.

Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 110—111°. Gleichfalls im Allgemeinen leicht löslich.

0,1556 g gaben nach Carius 0,1539 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{OBr}_2$	
Br	41,7	42,1