

**628. Ad. Claus und E. Trainer: Ueber die Reaction von Salzsäuregas auf Gemische von Aldehyden mit Alkoholen resp. Phenolen.**

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 24. November.)

Nach den Untersuchungen von Wurtz und Frapolli<sup>1)</sup> wird durch die Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von einem Volum Aldehyd mit zwei Volumen Alkohol der einfach gechlorte Diäthyläther erhalten, für welchen sich seiner Entstehung ebensowohl, wie seinen Umsetzungen nach die Structur:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  ergibt; und aus diesem  $\alpha$ -Chloräther soll dann erst durch Umsetzung mit Natriumalkoholat das Acetal erhalten werden. — Als wir versuchten, diese Reaction unter Anwendung anderer Alkohole zur Darstellung gemischter, im Aethylrest in  $\alpha$ -Stellung gechlorter, Dialkyläther zu verwerthen, waren wir überrascht, zu finden, dass diese Umsetzungen der Hauptsache nach nicht in der erwarteten Weise verlaufen.

Unsere ersten Erfahrungen machten wir mit dem Methylalkohol. Bei Anwendung der für die Reaction mit Aethylalkohol vorgeschriebenen Mischung von 1 Volum Aldehyd und 2 Volumen Alkohol, und unter genauer Einhaltung einer Temperatur von unter  $0^\circ \text{C}$ . wurde nach dem Trocknen und Entsäuern der Reaktionsmasse mit Chlorcalcium und Calciumcarbonat ein Destillat erhalten, welches von  $55$ — $70^\circ \text{C}$ . zunächst überdestillirte. Von diesem Destillat ergab sich bei wiederholter Fractionirung — bei der immer schwache Entwicklung von Salzsäure erfolgte — der weitaus grösste Theil als bei  $63$ — $65^\circ \text{C}$ . siedendes Dimethylacetal:

	Gefunden	Berechnet
C	53.13	53.3 pCt.
H	11.23	11.1 »

Die niedriger siedenden, von  $55$ — $60^\circ$ , resp.  $59$ — $63^\circ \text{C}$ . aufgefundenen, bedeutend geringeren Fractionen erwiesen sich als chlorhaltig; doch konnte, da sie bei jeder neuen Destillation, auch im luftverdünnten Raum, wieder Salzsäure entwickelten, keine reine Substanz aus ihnen isolirt werden ausser Acetal, das in kleinen Mengen immer wieder als über  $63^\circ \text{C}$ . siedend erhalten wurde. Dabei ist hervorzuheben, dass sich bei diesem Versuch nach Beendigung der Einwirkung der Salzsäure die Reaktionsmasse nicht, wie es von Wurtz und Frapolli für die gleiche Reaction mit Aethylalkohol angegeben ist, in zwei Schichten getrennt hatte. Wenn nun allerdings auch wohl anzu-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 108, 226.

nehmen ist, dass der grössere Theil des unverändert gebliebenen Methylalkohols beim Trocknen mit Chlorcalcium von letzterem gebunden wird, so ist doch immerhin die Möglichkeit noch nicht ganz sicher ausgeschlossen, dass das Acetal erst in secundärer Reaction gebildet sein könnte. Andererseits aber dürfte für den Nachweis, wieviel  $\alpha$ -Chloräthyl-Methyl-Aether überhaupt entsteht, die directe Bestimmung desselben nach den über seine Unbeständigkeit gemachten Erfahrungen höchst problematisch sein, und als einfachstes Mittel zu einer derartigen Bestimmung erschien der indirecte Weg, den Chloräther sofort durch Einwirkung der Natriumverbindung eines andern Alkohols in das entsprechende gemischte Acetal überzuführen und dieses seiner Menge nach zu bestimmen. Bei Wiederholung des Versuches wurde das Reactionsproduct, nachdem es unter gutem Abkühlen und unter möglichstem Vermeiden jeder Temperaturerhöhung mit Chlorcalcium und kohlensaurem Kalk entwässert und entsäuert war, mit Natriumisobutylat im Ueberschuss versetzt, bis keine Ausscheidung von Chlornatrium mehr erfolgte. Nach dem Waschen mit Wasser wurde das dann getrocknete Product durch Natrium vom Isobutylalkohol befreit und darauf der fractionirten Destillation unterworfen. Der bei weitem grösste Theil erwies sich, von  $63-65^{\circ}$  C. siedend, als Dimethylacetal, während die Menge des der Ausbeute an ursprünglich entstandenem Chloräther entsprechenden Methylisobutylacetals eine bedeutend geringere war. Das letztere Acetal ging von  $124-128^{\circ}$  C. (uncorr.) über. Seine Analyse führte zu folgenden Daten:

	Gefunden	Ber. f. $C_2H_4O_2 \cdot CH_3 \cdot C_4H_9$
C	63.2	63.6 pCt.
H	12.23	12.1 »

Als bei einem folgenden Versuch das Salzsäuregas in ein Gemisch von 1 Molekül Aldehyd und 1 Molekül Methylalkohol unter sonst gleichen Bedingungen eingeleitet wurde, hatte sich die Reactionsflüssigkeit in zwei Schichten getrennt. Die abgehobene ätherische Schicht wurde nach dem Trocknen und Entsäuern — da sie bei einem Versuch, sie zu destilliren, lebhaft salzsaures Gas ausgab — wieder mit Natriumisobutylat behandelt. Nach dem Entfernen des gebildeten Chlornatriums handelte es sich darum, die grosse Menge von vorhandenem Isobutylalkohol, welcher einer scharfen Trennung der Acetale durch fractionirte Destillation Hindernisse bereitet, wegzuschaffen. Bei der Verarbeitung grösserer Mengen zeigte sich das im ersten Versuch eingeschlagene Verfahren, dazu Natrium anzuwenden, unpraktisch, insofern das wiederholte Abziehen der Flüssigkeit von dem voluminös in grossen Mengen sich abscheidenden Alkoholat nicht nur zeitraubend ist, sondern auch nach und nach bedeutende Verluste bedingt. Leichter

und besser gelingt die Entfernung des Isobutylalkohols, wenn man von Zeit zu Zeit das gebildete Alkoholat durch Zusatz einer entsprechenden Menge eines Halogenalkyles umsetzt. Man hat es dabei in der Hand, je nach der Wahl des Halogenalkyles niedriger oder höher siedende Aether zu erhalten, wie sie sich eben für eine Trennung durch fractionirte Destillation im einzelnen Fall geeignet ergeben. Wir wählten für diese Versuche mit Methylalkohol Benzylchlorid und erhielten dabei den Benzylisobutyläther,  $C_7H_7 \cdot O \cdot C_4H_9$ , der sich in Folge seines hohen Siedepunktes — der beiläufig zu  $208-211^\circ C$ . gefunden wurde — leicht von den Reactionsproducten trennen lässt. Uebrigens lässt sich der Isobutylalkohol auch durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Ausschütteln der gebildeten Isobuttersäure mit Natroncarbonatlösung entfernen, da die Acetale nach unseren Erfahrungen<sup>1)</sup> gegen dieses Oxydationsmittel wenigstens in der Kälte recht beständig sind. Die nach der einen oder andern Methode gereinigten Acetale lieferten bei der fractionirten Destillation wesentlich drei Producte:

1) Siedepunkt  $63-66^\circ C$ . Dimethylacetal:

	Gefunden	Berechnet
C	53.16	53.3 pCt.
H	11.41	11.1 »

2. Siedepunkt  $125^0-130^0 C$ . Methylisobutylacetal:

	Gefunden	Berechnet
C	63.37	63.63 pCt.
H	12.25	12.12 »

3. Siedepunkt  $170^0 C$ . (uncorr.). Diisobutylacetal,  $C_2H_4 \cdot O_2 \cdot (C_4H_9)_2$ :

	Gefunden	Berechnet
C	68.7	68.96 pCt.
H	12.84	12.64 »

Dieses letztere Acetal verdankt seine Entstehung offenbar der Bildung von  $\alpha$ -Dichloräther<sup>2)</sup>, der bei der beschränkten Menge Methylalkohol aus 2 Molekülen Aldehyd unter der Einwirkung von Salzsäure nach folgender Gleichung:

$2 \cdot (CH_3 \cdot CH \cdot O) + 2HCl = H_2O + CH_3 \cdot CH \cdot Cl \cdot O \cdot CH \cdot Cl \cdot CH_3$   
entsteht und bei der Einwirkung von Natriumisobutylat<sup>3)</sup> Diisobutylacetal, Aldehyd und Salzsäure liefert. —

<sup>1)</sup> Diisobutylacetal, welches unter häufigem Umschütteln der Einwirkung von Permanganat in der Kälte 3 Wochen lang ausgesetzt war, wurde mit einem Verlust von kaum 5 pCt. unverändert wiedergewonnen. Isobutylalkohol wird sofort oxydirt.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 178, 47.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 218, 17.

Was die Mengenverhältnisse dieser drei Producte anbetrifft, so macht das Methylbutylacetal die Hauptmenge aus, etwa  $\frac{2}{3}$  seiner Menge beträgt das Dimethylacetal und das Dibutylacetal tritt nur in untergeordneter Menge auf. Für die ursprünglich bei der Reaction gebildeten Producte umgerechnet, führen diese Ergebnisse zu dem Schluss, dass bei Anwendung der Mengenverhältnisse, wie sie folgender Gleichung:



entsprechen, im günstigsten Fall nur die Hälfte des Aldehydes und des Methylalkohols sich in diesem Sinne umsetzen, dass etwa die andere Hälfte des Alkohols mit einem weiteren Viertel des Aldehydes sich nach der folgenden Gleichung:



unter Wasserabgabe zu Dimethylacetal umsetzt, während von dem letzten Viertel Aldehyd ein Theil nach der Gleichung:



$\alpha$ -Dichloräther bildet, der Rest verharzt. — Vermehrt man für die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches aus Aldehyd und Methylalkohol die Menge des letzteren, so nimmt die Bildung von Methylal nach Gleichung II zu, so dass bei Anwendung von 2 Molekülen Alkohol auf 1 Molekül Aldehyd gar kein Dichloräther (III.) mehr und bedeutend verminderte Mengen Monochloräther (I.) gebildet werden, während in unseren Versuchen, in welchen 3 und mehr Moleküle Methylalkohol auf 1 Molekül Aldehyd in Reaction gebracht wurden, überhaupt nur noch Dimethylacetal entstand. —

Bei Wiederholung der Versuche von Wurtz und Frapolli mit Aethylalkohol genau nach der von diesen Chemikern gegebenen Vorschrift fanden wir, dass allerdings mit Aethylalkohol die Ausbeuten an  $\alpha$ -Chloräther bedeutend reichlicher werden, als unter sonst gleichen Umständen mit Methylalkohol. Allein gerade bei Anwendung der von Wurtz und Frapolli eingehaltenen Mengenverhältnisse — 2 Volume Aethylalkohol und 1 Volum Aldehyd — erhielten wir neben der guten Ausbeute an Monochloräther nicht nur Diäthylacetal, sondern auch  $\alpha$ -Dichloräther. Bei diesen Versuchen erhielten wir das Aethylisobutylacetal, dessen Siedepunkt wir zu  $155^\circ \text{C.}$  (uncorr.) fanden.

	Gefunden	Ber. f. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_9$
C	65.61	65.75 pCt.
H	12.54	12.32 „

Von kohlenstoffreicheren fetten Alkoholen haben wir noch Isobutylalkohol und den Isoamylalkohol unserer Reaction unterzogen. Dabei hat sich gezeigt, dass diese kohlenstoffreicheren Alkohole

noch weniger Neigung haben, die einfach gechlorten Aether zu bilden, als der Methylalkohol. Mit dem Isoamylalkohol konnten wir überhaupt nur bei Anwendung der günstigsten Verhältnisse — 1 Molekül Alkohol auf 1 Molekül Aldehyd — den  $\alpha$ -Chloräthylisoamyläther — nachgewiesen durch das aus seiner Umsetzung mit Natriumäthylat gebildete Aethylisoamylacetal vom Siedepunkt  $165^{\circ}$  C. (uncorr.) — in verhältnissmässig recht geringer Ausbeute erhalten. — Bei Anwendung von 2 Molekülen Isoamylalkohol auf 1 Molekül Aldehyd wurde nur Diisoamylacetal vom Siedepunkt  $209^{\circ}$ — $211^{\circ}$  C. (uncorr.) gebildet, dessen Analyse zu folgenden Zahlen führte:

	Gefunden	Ber. f. $C_2H_4O_2 \cdot (C_5H_{11})_2$
C	70.94	71.28 pCt.
H	12.92	12.87 »

Die Analyse des Aethylisoamylacetals ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. f. $C_2H_4O_2 \cdot (C_2H_5 \cdot C_5H_{11})$
C	67.57	67.5 pCt.
H	12.61	12.5 »

Mit dem Isobutylalkohol wurde unter Anwendung gleicher Moleküle Alkohol und Aldehyd eine etwas bessere Ausbeute an Monochloräther, als mit dem Isoamylalkohol, erzielt; und auch aus dem Reactionsproduct der Mischung von 2 Molekülen Isobutylalkohol mit 1 Molekül Aldehyd konnte nach der Umsetzung mit Natriumäthylat noch eine nachweisbare Menge  $\alpha$ -Chloräthylisobutylacetal vom Siedepunkt  $155^{\circ}$ — $160^{\circ}$  C. isolirt werden. In beiden Versuchen aber bildete Diisobutylacetal vom Siedepunkt  $170^{\circ}$  C. (uncorr.) das weitaus überwiegende Product der Salzsäurereaction. — Nach den Untersuchungen von Geuther und Bachmann<sup>1)</sup>, in denen nachgewiesen ist, dass aus Acetalen durch Erhitzen mit Alkoholen geringeren Kohlenstoffgehaltes die kohlenstoffreicheren Alkylreste durch kohlenstoffärmere verdrängt werden, könnte man auf die Vermuthung kommen, dass die oben erwähnten Aethylbutyl- und Aethylamyl-Acetale durch Umsetzung von Natriumäthylat mit Dibutyl- resp. Diamyl-Acetal entstanden wären, und dass also ihr Nachweis gar keinen Beweis für das Vorhandensein der aus ihrer Bildung hergeleiteten Chloräther lieferte. Allein abgesehen davon, dass die Geuther-Bachmann'sche Reaction des Austausches der Alkyle erst bei Anwendung von höherer Temperatur und von Druck erfolgt, haben wir uns durch besondere Versuche mit reinem Dibutyl wie mit reinem Diamyl-Acetal davon überzeugt, dass diese Acetale von Natriumäthylat unter den Umständen, unter denen wir das

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 218, 44.

letztere bei unseren Reactionen in Anwendung brachten, gar keine Veränderung erleiden; und man wird danach den von uns geführten, indirecten Nachweis für das Vorhandensein der gechlorten Aether nicht beanstanden können.

Die Analysen-Resultate der mit Isobutylalkohol erhaltenen Acetale sind die folgenden:

Diisobutylacetal:

	Gefunden	Berechnet
C	68.52	68.96 pCt.
H	12.92	12.64 »

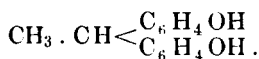
Aethylisobutylacetal:

	Gefunden	Berechnet
C	65.47	65.75 pCt.
H	12.64	12.32 »

In wesentlich anderm Sinn, als in den oben beschriebenen Versuchen, verläuft die Einwirkung von Salzsäuregas auf Gemische von Aldehyd mit Phenol. Nach in verschiedenen Vorversuchen gemachten Erfahrungen fanden wir es am besten, 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Phenol in nicht zu wenig Aether aufzulösen und unter guter Kühlung das salzsaure Gas einzuleiten. Es verläuft dann die Reaction, die unter anderen Umständen zu sehr lebhaften Eruptionen führen kann, ganz ruhig, und nach dem Verjagen des Aethers und des bei der Reaction erzeugten Wassers hinterbleibt eine röthliche, weichharzige Masse, die, nachdem sie einige Zeit zur vollständigen Entfernung von eingeschlossenem Phenol mit Wasserdampf behandelt ist, nach dem Erkalten zu einem harten und spröden Harz erstarrt. — Die neue Verbindung ist in Wasser, Benzol und Petroläther unlöslich, wird dagegen von Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Aceton leicht und auch von einem Gemenge gleicher Theile Benzol und Aether gelöst, aber aus keinem dieser Lösungsmittel gelingt es, die Substanz im krystallinischen Zustand zu erhalten. In wässrigen alkalischen Flüssigkeiten löst sich die Verbindung leicht auf und fällt auf Zusatz von verdünnten Säuren als weisser oder schwach rosa gefärbter Niederschlag, welcher anorganische Salze ungemein fest hält und nur durch sehr langes Auswaschen mit warmem Wasser oder durch Auflösen in Aether aschenfrei erhalten wird. Das nach gutem Trocknen zu einem gelbgrauen Pulver zerriebene Harz fängt bei etwa 100° C. an zu erweichen und wird bei 125° C. zähflüssig, ohne jedoch auch bei höherer Temperatur zu fließen. Die Analyse ergibt, dass diese Verbindung aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Phenol unter Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden ist und demnach die Zusammensetzung des Diphenylacetals hat.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}O_2$
C	77.96	78.5 pCt.
H	6.68	6.5 „

Von einem Acetal kann aber den oben angegebenen Eigenschaften nach nicht die Rede sein, diese weisen vielmehr darauf hin, dass die Phenolhydroxylgruppen an der Reaction nicht theilgenommen haben, sondern dass das Aldehydsauerstoffatom mit zwei Benzolwasserstoffatomen zu Wasser zusammengetreten ist; und danach folgt für unsere Substanz, die wir dementsprechend Aethylidendiphenol nennen, die Constitutionsformel:



Reductionsversuche, von denen wir hoffen, dass sie zu dem unsymmetrischen Diphenyläthan führen und damit die gegebene Structur direct beweisen werden, haben wir soeben in Angriff genommen. — Noch sei erwähnt, dass das Aethylidendiphenol nicht zu der Klasse der Phenolfarbstoffe gehört, und also mit dem von Baeyer<sup>1)</sup> aus Schwefelsäure (Salzsäure?) Phenol und Aldehyd erhaltenen Farbstoff, welcher mit Kali die rothviolette Farbe bildet, nichts gemein hat. Uebrigens dürfte nach einem vorläufigen Versuch, den wir angestellt haben, dieser von Baeyer als Hauptproduct seiner Reaction angesehene Farbstoff nur ein ziemlich unwesentliches Nebenproduct sein und das wirkliche Product auch seiner Reaction in dem oben beschriebenen Aethylidendiphenol bestehen.

Indem wir vor der Hand von der weiteren Berichterstattung über analoge, mit zweiwerthigen und dreiwertigen Phenolen vorgenommene Versuche, die übrigens noch nicht ganz abgeschlossen sind, abstrahiren, möchten wir hier nur noch eine Thatsache hervorheben, welche unser ganz besonderes Interesse erregt hat, und deren eingehendere Verfolgung wir uns sichern möchten.

Während nämlich das  $\alpha$ -Naphthol, ganz analog dem Phenol, bei der Einwirkung von Aldehyd und Salzsäure Aethylidendi- $\alpha$ -naphthol mit dem Phenolderivat vollkommen entsprechenden Eigenschaften liefert, entsteht aus dem  $\beta$ -Naphthol bei unserer Reaction ein allen seinen Eigenschaften nach zu den Acetalen gehöriger Körper. Derselbe zeigt die Eigenschaften eines Phenols in keiner Beziehung mehr und ist selbst beim Kochen in Alkalien nicht löslich. Dagegen krystallisirt er aus der heissen alkoholischen

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 26.

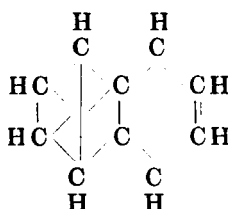
Lösung in schönen Blättchen, deren Schmelzpunkt zu  $162^{\circ}$ — $163^{\circ}$  C. (uncorr.) bestimmt wurde. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_2H_4O_2 \cdot (C_{10}H_7)_2$
C	83.77	84.07 pCt.
H	5.86	5.73 »

Für das isomere, in verdünnten Alkalien leicht schon in der Kälte lösliche  $\alpha$ -Naphtolderivat ergaben die Analysen:

	Gefunden	Ber. für $C_2H_4 \cdot (C_{10}H_6OH)_2$
C	84.22	84.07 pCt.
H	5.66	5.73 »

Dieser directe Nachweis, dass sich bei derselben Reaction das  $\alpha$ -Naphtol wie ein Phenol, das  $\beta$ -Naphtol dagegen wie ein fetter Alkohol verhält, scheint mir mit der gewöhnlich adoptirten Formel des Naphtalins nicht wohl in Einklang zu bringen zu sein. Dagegen dürfte diese Thatsache als ein wesentliches Moment bezeichnet werden zur Stütze der schon lange von mir vertretenen Ansicht, dass dem Naphtalin nicht eine symmetrische, sondern eine unsymmetrische Structur beizulegen sei, und speciell der sich aus meiner diagonalen Benzolformel ableitenden Structurformel:



für das Naphtalin, in welcher die aromatischen Eigenschaften nicht sowohl durch die geschlossene Ringform, als vielmehr durch die diagonale Bindung ihre Erklärung finden, dürfte die oben vorläufig beschriebene Beobachtung zu Gute kommen.

Freiburg, im November 1886.