

Ergänzungsweise bestimmte ich dann noch, da die Spaltung der Mandelsäure in letzter Instanz auf den Unterschieden der Löslichkeit der Cinchoninsalze beruht, diese letztere für mehrere Temperaturen. Eine Uebersättigung der Lösung, wozu beide Cinchoninsalze neigen, wurde durch sechsständiges, sehr starkes Schütteln der Probekolben innerhalb eines Wasserbades möglichst ausgeschlossen.

t	<i>d</i> -mandelsaures Cinchonin			<i>l</i> -mandelsaures Cinchonin		
	P	S	S _M	P	S	S _M
2.8°	—	—	—	1.838	1.874	0.0757
4.0°	0.801	0.807	0.0326	—	—	—
21.6°	1.071	1.082	0.0437	2.015	2.052	0.0828
42.4°	2.068	2.112	0.0852	2.561	2.627	0.1060

Die Löslichkeitscurve des *d*-Salzes steigt rascher an, als die der *l*-Verbindung, bei höherer Temperatur nähern sich also beide Löslichkeiten. Hierin findet die oben gegebene Spaltungsvorschrift, bei 6–8° auskrystallisiren zu lassen, ihre Begründung. Weiteres Abkühlen, bis gegen 0°, erwies sich wieder unvorthellhaft, weil sich dann stärker verunreinigte Abscheidungen, vielleicht eine halbracemische Verbindung, einzustellen pflegten.

Ein Theil der vorstehend beschriebenen Versuche ist ausgeführt in II. chemischen Institut der Universität Berlin.

Bonn, chemisches Institut der Universität.

378. P. Jannasch und A. Rathjen:

Ueber die Einwirkung von Aether und Aluminiumchlorid auf aromatische Verbindungen.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die Aethylphenole.

Vor einiger Zeit gelang es dem Einen von uns zusammen mit A. Bartel's¹⁾, durch einfaches Erhitzen von Benzol, Aether und Aluminiumchlorid in offenen Gefässen grosse Mengen von Hexaäthylbenzol zu gewinnen. Lässt man unter ähnlichen Reactionsbedingungen²⁾ gewöhnlichen Aether auf Phenol einwirken, so erhält man die äthylirten Phenole und zwar ebenfalls in reichlichen Ausbeuten. —

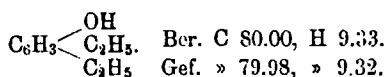
¹⁾ Diese Berichte 31, 1716.

²⁾ Eine genaue Beschreibung der Mengen- und Versuchs-Verhältnisse behalten wir uns für eine demnächst erscheinende ausführliche Abhandlung vor.

Diäthylphenol.

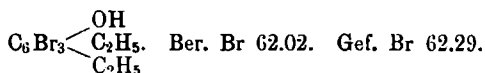
Darstellung. 300 g Phenol und 300 g Aethyläther werden unter Kühlung mit 1200 g AlCl_3 gemischt und in einem grossen, offenen Emailgefäss im Oelbade auf 145° bis zum Eintritt einer lebhaften, sich darnach von selbst fortsetzenden und beendenden Reaction erhitzt. Das Einwirkungsproduct wird durch allmähliches Eintragen in Wasser zersetzt, abgeschieden und direct fractionirt. Die Fractionen mit einem bei $235-245^\circ$ liegenden Siedepunkte erstarren fast vollständig und sind durch Absaugen und Pressen von einer flüssigen isomeren Verbindung zu trennen.

Das reine Diäthylphenol bildet einen schön krystallisirenden Körper vom Schmp. 77° und Sdp. 239° mit charakteristischem Phenolgeruch, in Wasser nur sehr wenig löslich, dagegen sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Am vortheilhaftesten aus Petroleumäther umkrystallisirbar, woraus man es beim Erkalten in langen, glänzenden und spröden Nadeln erhält, bei langsamer Ausscheidung in grossen, derben Prismen. Das Diäthylphenol löst sich leicht in verdünnter Natronlauge und wird von Säuren (auch CO_2) daraus wieder gefällt. Seine Lösungen in alkoholischem Wasser geben keine Färbungen mit Eisenchlorid.



Tribromdiäthylphenol.

1 g Diäthylphenol wird in einem Schälchen mit Eisessig befeuchtet und sodann mit 2 ccm Brom in 1 ccm Eisessig unter Umrühren versetzt. Nach erfolgter Reaction verjagt man überschüssiges Brom und gebildetes Bromwasserstoffgas direct auf dem Wasserbade. Die Reaction verläuft fast quantitativ, sodass ein zweimaliges Umkrystallisiren des Rohproductes aus Eisessig constant bei 128° schmelzende, seiden-glänzende Nadeln liefert.

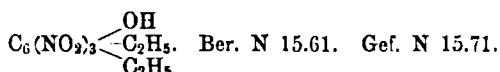


Trinitrodiäthylphenol.

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt am besten auf folgende Weise: 1 g Diäthylphenol wird in 15 ccm Eisessig gelöst und darnach unter Eiskühlung langsam mit 6–8 ccm rauchender Salpetersäure versetzt. Lässt man jetzt unter zeitweiligem Umschütteln noch 1 Stunde stehen und mischt schliesslich das Reactionsproduct in einem geräumigen Becherglase mit soviel concentrirter Salpetersäure, dass eben Trübung eintritt, so scheidet sich das Trinitroderivat nach 1–3 Tagen in grossen rhombischen Krystallen aus, welche man vortheilhaft aus

verdünntem Eisessig oder aus Lignoïn umkrystallisiren kann. Aus letzterer Flüssigkeit erzielt man bei rascher Ausscheidung gelbgefärbte Blättermassen oder bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels prachtvolle klare Rhomboëder von jeder Grösse, eins der schönsten Präparate, das uns je zu Gesicht gekommen ist.

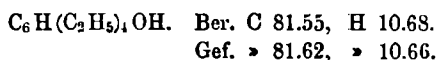
In Wasser ist die Verbindung mit gelber Farbe löslich, aber weniger als Pikrinsäure; in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Sie giebt mit Anilinlösung goldgelbe Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 91°.



Tetraäthylphenol.

Gewinnung. Man verfährt im Uebrigen wie bei der Darstellung des Diäthylphenols, nur dass man entsprechend mehr Aether und AlCl_3 anwenden muss, nämlich auf 1 Mol. Phenol 2 Mol. Aether und 4 Mol. AlCl_3 , also etwa ein Gemisch von 100 g Phenol, 180 g Aether und 550 g AlCl_3 . Ein Ueberschuss von AlCl_3 ist unnöthig.

Behandelt man jetzt die bei 260—280° siedenden Antheile des Einwirkungsproductes mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge, so scheiden sich beim Stehenlassen des Gemisches in der Kälte sehr bald grosse Massen von langen, breiten Nadeln aus, die, gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und destillirt, constant bei 270—271° übergehen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 45°. Sie sind in verdünnter Natronlauge nur wenig löslich, aber viel löslicher in stärkerer Lauge. Die Verbindung ist mit Ausnahme des Wassers in allen anderen, gebräuchlichen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich und direct nicht daraus umkrystallisirbar, da sie sich stets in öligor Form abscheidet und erst nach völliger Verdunstung der Flüssigkeit wieder erstarrt; auch Gemische von Wasser und Alkohol resp. von Aceton und Wasser versagten hier vollständig. Leitet man aber in ihre alkoholische Lösung eine genügende Menge von trockenem Salzsäuregas, so krystallisirt sie in langen Nadeln.



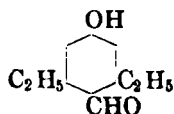
Diäthyloxybenzaldehyd

erhält man in sehr guter Ausbeute aus Diäthylphenol vermittelst der Gattermann'schen Blausäure-Aldehydsynthese¹⁾. Der Aldehyd siedet nicht unzersetzt, hingegen leicht und sicher im Vacuum bei 16 mm

¹⁾ Diese Berichte 31, 1766.

Druck (Sdp. 192—196°). Der Aldehyd ist in den meisten Lösungsmitteln für das Diäthylphenol durchschnittlich viel schwieriger löslich und sehr vortheilhaft aus kochendem Ligoïn umkrystallisirbar, aus welchem er sich in feinen, bei 107° schmelzenden Nadeln ausscheidet. Eine grössere Menge desselben löst man besser in Chloroform, fällt mit Ligoïn wieder heraus und löst neuerdings in der Kochhitze, wodurch sehr schöne Krystallisationen erhalten werden. —

Da nach den Beobachtungen von Gattermann die Aldehydbildung bei den Oxyverbindungen nur in Freisein der *p*-Stellung erfolgt, so ist durch die Darstellung eines Aldehyds aus unserem Diäthylphenol zugleich die Constitution des letzteren als eine symmetrische mit grösster Wahrscheinlichkeit gekennzeichnet und deshalb die Formel des erhaltenen Aldehyds die folgende:



Nachschrift.

Anschliessend an unsere Arbeit habe ich mit Hrn. A. Eckert äthylirte Kresole dargestellt. Weiterhin gelang es mir mit Hrn. Rathjen grössere Mengen von Tetraäthylanilin zu erhalten, dessen salzsaures Salz in feinen Nadeln krystallisirt, während das Oxalat perlmutterglänzende Blätter liefert. Endlich sind auch bereits äthylirte Anisidine, Toluidine und Xylidine, zusammen mit Hrn. R. Landsberg, erhalten worden. Ueber alle diese genannten Verbindungen werden wir baldigst berichten. —

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, welcher ausgedehnten Verwendung unsere neue Aethylirungsmethode fähig ist. Abgesehen von dem rein theoretischen Interesse der betreffenden, so wichtigen Aethyl-derivate erscheint das Verfahren auch praktisch werthvoll, insofern die meisten Ausbeuten sehr reiche waren und sich bei einem weiteren Studium der Reaction noch bedeutend erhöhen dürften.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, im August 1899.
