

Nimmt man für die Dissoziation einen ionen-artigen Charakter an, so läßt sich die Funktion des Wasserstoff-Ions als eines die Umwandlung hervorruhenden Faktors leicht verstehen, denn die Dissoziation muß durch die Abspaltung der negativen R-Ionen erleichtert werden. Die Umlagerung des Radikals dürfte reversibler Natur sein — dies erfordert die Bildung ein und derselben Bromverbindung bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf beide Hydroxylverbindungen —, und das Endprodukt muß dann das weniger aktive Isomere sein, d. h. dasjenige, welches die geringere Tendenz zur Dissoziation⁸⁾ aufweist. Wie schon erwähnt, steht diese Folgerung mit den Tatsachen im Einklang.

Da es hierfür zurzeit noch an genügenden experimentellen Unterlagen fehlt, beabsichtige ich nicht, über die Gründe zu spekulieren, weshalb die Monobromverbindung (III) nur in einer Form existiert⁹⁾. Dieser Fall scheint jedoch in gewissem Sinne ähnlich wie bei den stereoisomeren 1,5-Dichlor-9,10-dihydro-anthrachinolen¹⁰⁾ zu liegen, die sich bei der Behandlung mit Halogenwasserstoffsäuren in das gleiche Dihaloid verwandeln. Eine 3-Kohlenstoff-Wanderung von Halogen unter dem Einfluß von Wasserstoff-Ionen ist bereits früher von Hantzsch¹¹⁾ und Conrad¹²⁾ bei den Halogen-Derivaten des Acetessigesters beobachtet worden.

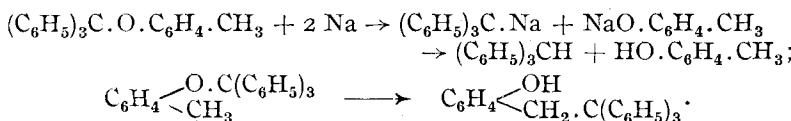
Trotz zahlreicher Versuche ist es leider bisher nicht möglich gewesen, mit Hilfe anderer Methoden solche Verbindungen zu synthetisieren, denen ganz zweifellos die Formel IV zuzusprechen wäre.

417. Paul Schorigin: Über einige Tolyläther und über ihre Umsetzungen mit metallischem Natrium.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 13. September 1927.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich gezeigt, daß der *o*-Tolyl-triphenylmethyl-äther bei der Einwirkung von Natrium (bei 100°) eine Zersetzung und eine Phenol-Umlagerung erleidet, wobei der Triphenylmethyl-Rest in die Seitenkette wandert:



Ferner wurde an einigen Tolyl-benzyl-äthern²⁾ bereits festgestellt, daß diese Umlagerungsfähigkeit durch die in *o*-Stellung befindliche Seitenkette

⁸⁾ Wie leicht ersichtlich, gehören beide Radikale zum Diphenyl-methyl-Typus.

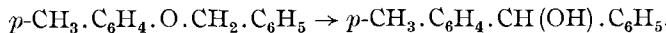
⁹⁾ Eine oberflächliche Prüfung der Einwirkung reduzierender Mittel auf die Bromverbindung hat eine gewisse Tendenz zur Spaltung in Brom und ein freies Radikal erkennen lassen; denn es ergaben sich bei der Reduktion hochschmelzende und wenig lösliche Produkte, die wahrscheinlich (vergl. Anm. ⁶⁾) auch in diesem Fall durch Vereinigung zweier solcher Radikale entstanden sind.

¹⁰⁾ Barnett, Cook und Matthews, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 728 [1925].

¹¹⁾ B. **27**, 355 [1894]. ¹²⁾ B. **29**, 1042 [1896].

¹⁾ B. **59**, 2510 [1926]. ²⁾ B. **58**, 2028 [1925].

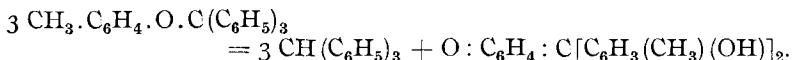
bedingt ist, da z. B. der *p*-Tolyl-benzyl-äther keine Phenol-, sondern eine Carbinol-Umlagerung erleidet:



Es war nun von Interesse, zu prüfen, ob sich diese Regelmäßigkeit auch bei den isomeren Triphenylmethyl-tolyl-äthern wiederfindet. Zu diesem Zwecke habe ich die betreffenden, noch unbekannten Äther des *m*- und *p*-Kresols dargestellt und ihre Umsetzung mit Natrium untersucht. Dabei erwies sich, daß, wie auch zu erwarten war, die betreffenden Äther nur eine Zersetzung und keine Umlagerung erleiden: Die Phenol-Umlagerung bleibt aus, weil sich die Seitenketten nicht in *o*-Stellung zum Sauerstoffatom befinden; die Carbinol-Umlagerung ist ebenfalls ausgeschlossen, weil am Zentral-Kohlenstoffatom der Triphenyl-methyl-Gruppe kein Wasserstoffatom steht; als Reaktionsprodukte wurden daher Triphenyl-methan und die entsprechenden Kresole erhalten.

In Anbetracht einer gewissen Analogie zwischen der Benzyl- und Allylgruppe könnte man erwarten, daß Phenyl- und Tolyll-äther des Allylalkohols ein ähnliches Verhalten gegen Natrium wie die entsprechenden Äther des Benzylalkohols zeigen würden. In der Absicht, dies zu prüfen, wurden die Allylläther des Phenols und *o*-Kresols mit Natrium in zugeschmolzenen Röhren auf dem Wasserbade erhitzt; das Resultat war aber negativ: Es wurden nur die Zersetzungs- und keine Umlagerungsprodukte erhalten. Das ist gewissermaßen merkwürdig, denn die bekannten Untersuchungen von Claisen (die allerdings bei viel höherer Temperatur ausgeführt worden sind) haben gezeigt, daß die Allylgruppe sehr leicht in den Kern wandert.

Als meine Untersuchung schon abgeschlossen war, erschien eine Arbeit von van Alphen³⁾ über die Wanderung der Triphenyl-methyl-Gruppe in Phenolen beim Erwärmen der betreffenden Äther mit Zinkchlorid bis auf 180°. Aus *o*-Tolyl-triphenylmethyl-äther hat er dabei dasselbe Kryptophenol, welches ich früher durch Einwirkung von Natrium erhalten hatte, gewonnen. Weiter glaubt van Alphen, bei ähnlicher Behandlung von *p*-Tolyl-triphenylmethyl-äther Triphenyl-methan, neben einem nicht näher untersuchten roten Farbstoff erhalten zu haben. Er formuliert sogar diesen Prozeß durch folgende Gleichung:

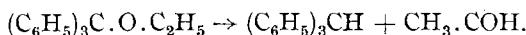


Ich glaube aber, daß diese Angaben von van Alphen (bezüglich des Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äthers) irrtümlich sind; anscheinend hat er diesen Äther überhaupt nicht in den Händen gehabt. Er will diesen Äther nach dem Helferichschen Verfahren durch Einwirkung von Triphenyl-methyl-chlorid auf *p*-Kresol in Pyridin-Lösung gewonnen haben und gibt ihm den Schmp. 81°. Ich hatte dasselbe Verfahren ebenfalls geprüft, aber in diesem Falle erfolglos; darum habe ich den betreffenden Äther nach der Baeyer-schen Methode, durch Einwirkung von (C₆H₅)₃C.Cl auf Na-*p*-Kresolat, dargestellt und ihn dabei mit guter Ausbeute in Form von bei 114° scharf schmelzenden Krystallen erhalten. Bei Anwendung der ZnCl₂-Schmelze

³⁾ van Alphen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 287 [1927]; C. **1927**, II 562.

konnte ich daraus aber kein Triphenyl-methan, sondern nur Triphenyl-carbinol (neben schmierigen, weichen Substanzen) erhalten.

Der vermeintliche Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äther von van Alphen war offenbar nichts anderes als Triphenylmethyl-äthyl-äther (Schmp. 82°), dessen Bildung ich in einem analogen Falle schon früher⁴⁾ beobachtet und erklärt hatte. Die Entstehung von Triphenyl-methan aus diesem Äther beim Erhitzen wurde von Norris und Young⁵⁾ bereits vor 3 Jahren beschrieben:



Beschreibung der Versuche.

1. Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äther.

Diesen Äther habe ich aus Triphenyl-methylchlorid und Na-*p*-Kresolat nach genau derselben Vorschrift wie den entsprechenden *o*-Äther⁴⁾ dargestellt; die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 50–60% d. Th. (berechnet auf das Triphenyl-chlor-methan). Glänzende, farblose Prismen vom Schmp. 114° (die Mischprobe mit dem *o*-Äther schmilzt bei 90–100°); leicht löslich in heißem Benzol (1:2.5), ziemlich schwer in kochendem Benzin (1:15) und siedendem Alkohol (1:16).

0.2047 g Sbst.: 0.6712 g CO₂, 0.1152 g H₂O.

C₂₀H₂₂O. Ber. C 89.09, H 6.33. Gef. C 89.42, H 6.30.

Enthält kein Hydroxyl (OH-Bestimmung nach Zerewitinoff).

Aus der Claisenschen Lösung wurden nur Spuren von Krypto-phenol (ca. 0.2 g), Schmp. 179–180°, erhalten; das reine Krypto-phenol schmilzt bei 182° (vergl. die auf S. 2373 folgende Abhandlung).

Bei Wiederholung der Versuche von van Alphen wurden 3 g Äther mit 1.5 g entwässertem ZnCl₂ 30 Min. auf 180° erhitzt; nach dem Erkalten wurden gewöhnl. Äther und Kalilauge zugesetzt (die alkalische Flüssigkeit färbte sich dabei nur schwach) und die ätherische Schicht abgetrennt; beim Verdampfen an der Luft hinterließ sie eine gelbe schmierige Masse, welche auf dem Tonteller abgepreßt wurde. Der feste Rückstand (0.6 g) wurde aus heißem Eisessig und dann aus Benzol umkristallisiert: Farblose Tafeln, Schmp. 160–161° (Triphenyl-carbinol). Beim Kochen von 1 g des betreffenden Äthers mit Salzsäure wurde ebenfalls Triphenyl-carbinol (0.6 g) erhalten.

2. Zersetzung von Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äther durch Natrium.

18 g dieses Äthers, 35 ccm Toluol und 10 g Na-Draht wurden im zugeschmolzenen Rohr 80 Stdn. auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. Das Aussehen der Reaktionsmasse und ihre weitere Verarbeitung waren den beim *o*-Äther beschriebenen⁶⁾ vollkommen ähnlich. Aus der Benzin-Lösung wurden dabei 4 g reines Triphenyl-methan (ca. 30% d. Th.) erhalten, neben bedeutenden Mengen von höher schmelzenden, nicht näher definierten Substanzen (wahrscheinlich ein Gemisch von intakt gebliebenem Äther, unreinem Triphenyl-methan und, vielleicht, von Benzhydryl-tetraphenylmethan, welches sich bekanntlich sehr leicht aus Triphenylmethyl und Natrium bildet). Die KOH-Lösung ergab 4.2 g *p*-Kresol (76% der

⁴⁾ B. 59, 2506 [1926].

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 46, 2580 [1924].

⁶⁾ B. 59, 2511 [1926].

theoretischen Ausbeute). Aus der Claisenschen Lösung wurde kein Kryptophenol erhalten.

Der Versuch wurde mit demselben Erfolg noch einmal wiederholt.

3. Triphenylmethyl-*m*-tolyl-äther.

Bei ähnlicher Darstellungsweise wie das *o*- und *p*-Isomere wurde dieser Äther aus $(C_6H_5)_3C.Cl$ und Na-*m*-Kresolat mit einer Ausbeute von 63% an reinem Produkt erhalten: Glänzende, farblose Prismen (aus Alkohol) oder Nadeln (aus Benzin), Schmp. 101°; ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol (1:12).

0.2174 g Sbst.: 0.7120 g CO_2 , 0.1241 g H_2O .

$C_{26}H_{22}O$. Ber. C 89.09, H 6.33. Gef. C 89.32, H 6.39.

Enthält kein Hydroxyl (OH-Bestimmung nach Zerewitinoff).

4. Zersetzung von Triphenylmethyl-*m*-tolyl-äther durch Natrium.

20 g dieses Äthers, 40 ccm Toluol und 14 g Na-Draht wurden im zugeschmolzenen Rohr 80 Stdn. auf kochendem Wasserbade erwärmt; die weitere Verarbeitung war die bei solchen Versuchen übliche. Aus der Benzin-Lösung wurden 5 g reines Triphenyl-methan (ca. 35% der theoretischen Ausbeute), und aus der KOH-Lösung 5 g *m*-Kresol (Ausbeute = ca. 80% d. Th.) erhalten. Die Claisensche Lösung ergab kein Kryptophenol.

5. Zersetzung von Allyl-phenyl-äther durch Natrium.

18 g dieses Äthers⁷⁾ und 10 g Na-Draht wurden im zugeschmolzenen Rohr 25 Stdn. auf 100° erwärmt. Der Inhalt des Rohres bestand dann aus einer gelbbraunen Masse; beim Öffnen wurde starker Druck beobachtet, es entwichen stürmisch unangenehm (nach Knoblauch) riechende Gase, die beim Anzünden mit stark rußender Flamme verbrannten. Die Verarbeitung der Reaktionsmasse geschah wie üblich. Der Rückstand von der neutralen ätherischen Lösung wurde unter vermindertem Druck destilliert; hierbei ging alles, bis auf wenige Tropfen, bis 110° (30 mm) über; es waren also weder Allyl-phenol, noch Vinyl-phenyl-carbinol, die bekanntlich höher sieden, anwesend. Aus der KOH-Lösung wurden 8.2 g Phenol erhalten (Ausbeute ca. 65% d. Th.).

6. Zersetzung von Allyl-*o*-tolyl-äther durch Natrium.

18 g dieses Äthers⁸⁾, 25 ccm Toluol und 10 g Na-Draht wurden im zugeschmolzenen Rohr 60 Stdn. auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. Es hatten sich dann eine rotbraune Flüssigkeit und rote Krusten gebildet; das Rohr öffnete sich unter starkem Druck, die Flüssigkeit entfärbte sich sehr rasch in Berührung mit der Luft. Die neutralen Produkte gingen beim Destillieren im Vakuum bei niedrigerer Temperatur über, als dem Kryptophenol entspricht. Aus der KOH-Lösung wurde nur *o*-Kresol (ca. 7.8 g, 58% d. Th.) erhalten.

⁷⁾ Der Äther wurde aus Phenol und Allylbromid in Aceton-Lösung bei Gegenwart von K_2CO_3 dargestellt (Ausbeute ca. 70% der theoretischen); Sdp.₂₆ 93—94°; $d_4^{15} = 0.9832$.

⁸⁾ Der Äther wurde, ähnlich wie der entsprechende Phenyläther, aus *o*-Kresol und Allylbromid dargestellt; die Ausbeute betrug ca. 62% der Theorie; Sdp.₂₆ 104°; $d_4^{15} = 0.9698$.