

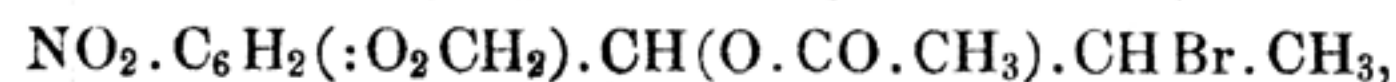
404. Paul Höring: Ueber die Oxyde von Propenylphenol-äthern und die Umlagerung derselben in die isomeren Ketone; ein Beitrag zur Kenntniss der intramolekularen Wanderung der Atome.

Chem. Ber. 38, 2296-2299 (1905)

Im Verlaufe einer aus besonderen Gründen¹⁾ durchgeführten eingehenden Untersuchung über das Verhalten der Dibromide des Anethols, Isosafrols und deren kernbromirten Derivate gegen oxydirende Agentien, insbesondere gegen Salpetersäure, wurde eine neue, höchst interessante Reaction dieser vielfach untersuchten, sehr reaktionsfähigen Körperklasse aufgefunden.

Durch die im letzten Heft dieser Berichte erschienene Mittheilung von A. Klages²⁾ über eine Reaction, die mit der von mir beobachteten in naher Beziehung steht, sehe ich mich veranlasst, über meine Resultate zunächst kurz zu berichten; der experimentelle Theil, der noch durch einige Versuche vervollständigt wird, folgt demnächst.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das in Eisessig gelöste Isosafroldibromid wurde durch Austausch des zum aromatischen Kern in α -Stellung befindlichen, sehr reaktionsfähigen Bromatoms gegen den Acetylrest unter gleichzeitiger Nitrirung der Methylenäther des α -Acetoxy- β -brom-1-propyl-3.4 dioxynitrobenzols,



vom Schmp. 113° erhalten, der durch Behandlung mit alkoholischem Kali einen bromfreien Körper vom Schmp. 113—114° lieferte, welcher als Nitroisosaftroloxyd, $\text{R} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, erkannt wurde.



Während die aus den Dibromiden durch Austausch des α -Bromatoms gegen Alkoholreste leicht zugänglichen α -Alkyloxy- β -bromderivate vom Typus $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{O-Alkyl}) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ mit Natriumäthylat nur schwierig das β -Bromatom abspalten und dabei die Propenyläther $\text{R} \cdot \text{C}(\text{O-Alkyl}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ liefern, die ihrerseits wieder leicht zu den entsprechenden α -Ketonen sich verseifen lassen, gelingt im vorliegenden Fall die Abspaltung des β -Bromatoms ausserordentlich leicht.

Das weitere Studium ergab, dass die beobachtete Reaction verallgemeinerungsfähig ist, dass auch die Acetoxybromverbindungen des Anethols, Isosafrols und ihrer im Kern bromirten Derivate, welche

¹⁾ Vergl. diese Berichte 37, 1542 [1904].

²⁾ Diese Berichte 38, 1969 [1905].

leicht aus den entsprechenden Dibromiden durch Einwirkung von Natriumacetat erhalten werden, sich gegen alkalisches Alkali ebenso verhalten und die entsprechenden Oxyde liefern.

Die Bildung dieser Aethylenoxydderivate aus den α -Acetoxy- β -Bromverbindungen führt ohne Zweifel über die α -Oxy- β -bromderivate, die dann, wie bei Halogenhydrinen vielfach beobachtet, in Derivate des Aethylenoxyds übergehen.



Diese direct aus den Dibromiden durch Einwirkung von wässriger Acetonlösung erhaltlichen α -Oxy- β -bromverbindungen eignen sich, wie ich fand, besonders zur Darstellung obiger Oxyde, da sie mit alkoholischem Kali glatt in Letztere übergehen. Auf die α -Oxy- β -bromverbindungen des Bromisosaftrols und Bromisopiols haben bereits Pond und Siegfried¹⁾ alkoholisches Kali einwirken lassen und auch dabei die Abspaltung von Bromwasserstoff constatirt; doch haben sie die Natur der entstandenen Körper nicht erkannt, nachdem sie sich vergeblich bemüht hatten, dieselben als die erwarteten Ketone zu charakterisiren.

Die von mir dargestellten Oxyde zeigen folgende Eigenschaften:

Anetholoxyd, $\text{CH}_3 \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, Sdp. 132° bei 11 mm.



Isosafroloxyd, $(\text{CH}_2\text{O}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, Sdp. 140—142°



bei 9 mm.

Bromisosaftroloxyd, $(\text{CH}_2\text{O}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \text{Br} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$,



Sdp. 169—173° bei 11 mm.

Dibromisosaftroloxyd, $(\text{CH}_2\text{O}_2) \cdot \text{C}_6\text{HBr}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$,



Schmp. 134—135°.

Während diese Oxyde unter stark vermindertem Druck unzerstört destilliren, erleiden sie beim einfachen Erhitzen unter ganz beträchtlicher Wärmeentwicklung eine Umlagerung in die ihnen isomeren β -Ketone; eine Reaction, die uns auf das sehr interessante Gebiet der intramolekularen Wanderung der Atome führt. Im vorliegenden Fall

¹⁾ C. 1903 I 969.

findet unter Ringsprengung eine Wanderung eines Wasserstoffatoms statt:



Die Annahme einer derartigen Wanderung von freiem Wasserstoff wurde bis vor wenigen Jahren kaum in Betracht gezogen; man suchte vielmehr solche Umlagerungen durch Addition und Wiederabspaltung von Wasser zu erklären, da dieselben immer bei Gegenwart hydroxylhaltiger Agentien ausgeführt waren. Nachdem aber Claisen¹⁾, sowie W. Wislicenus²⁾ gezeigt haben, dass selbst Wanderungen von Radicalen auch ohne Agentien durch einfaches Erhitzen stattfinden, hat die Betrachtung solcher Reactionen als intramolekulare Wanderung von Atomen und Radicalen sehr an Gewicht gewonnen. In eingehender, sehr interessanter Weise hat Erlenmeyer jun.³⁾ eine solche erörtert. Seine Erklärungsversuche erstrecken sich auch auf die hier in Betracht kommende Umlagerung von Körpern mit dreigliedrigem, sauerstoffhaltigem Ring in die isomeren Ketone. Solche sind mehrfach, allerdings nur bei Gegenwart von Agentien ausgeführt worden. Anzuführen ist die Umlagerung des Phenyläthylenoxyds in den isomeren Phenylacetaldehyd von Zincke



Ueberführung der Phenylglycidsäure in die isomere Phenylbrenztraubensäure von Erlenmeyer jun.⁵⁾.

Die von mir aufgefundene Umlagerung der Oxyde von Propenylphenoläthern, die sich auch nach aussen durch eine derartig bisher noch nicht beobachtete spontane Wärmeentwicklung als intramolekulare Bewegung der Atome zu erkennen giebt, dürfte das bisher dazu vorliegende Material in willkommener Weise bereichern, da ihr die Bedeutung einer für die untersuchte Körperklasse allgemeiner geltenden Gesetzmässigkeit zukommen dürfte. Dass die Grenzen derselben sich aber noch weiter erstrecken, beweist die von Klages aufgefundene Umwandlung des Phenylmethyläthylenoxyds in Hydratro-

paldehyd. Mit Versuchen über das Verhalten von Propenylphenyloxiden u. a. bin auch ich seit einiger Zeit beschäftigt.

Ausser durch Erhitzen kann die Umlagerung der erwähnten Oxyde auch durch Erwärmen mit verdünnten Säuren bewirkt werden. Die Eigenschaften der von mir bis jetzt dargestellten β -Ketone sind kurz folgende:

Anetholketon, Sdp. 262—264°.

Isosafrolketon, Sdp. 283—284°.

Bromisosafrolketon, Schmp 103°.

Dibromisosafrolketon, Schmp. 116—117°.

Da die beiden ersten auch in ihren Oximen mit den von Wallach¹⁾ kürzlich zuerst beschriebenen β -Ketonen $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ vollständig übereinstimmen, ist die Annahme berechtigt, dass die bei der Umlagerung entstehenden Ketone allgemein die β -Verbindung darstellen.

Durch die Arbeiten von Wallach und Pond²⁾ sowie von Feil³⁾ und seinen Schülern ist der Nachweis erbracht, dass man von den Dibromiden der Propenylverbindungen zu den α -Ketonen $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ gelangen kann, eine Reaction, die, wie ich beim Isosafrol fand, durch getrennt auf einander folgende Einwirkung von Alkohol und von Natriumäthylat fast quantitativ gestaltet werden kann.

Man hat es somit ganz in der Hand⁴⁾, von denselben Propenyl-dibromiden ausgehend, sich α - oder β -Ketone zu verschaffen, wobei es nur darauf ankommt, ob man Erstere vor der Einwirkung von Alkali zuerst mit Alkohol oder mit Wasser zur Reaction bringt.

Privatlaboratorium Berlin NW., Levetzowstr. 23.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3778 [1900].

²⁾ Diese Berichte 33, 1468 [1900]; 34, 218 [1901].

³⁾ Ann. d. Chem. 316, 75 [1901]. ⁴⁾ Diese Berichte 11, 1402 [1878].

⁵⁾ Diese Berichte 33, 3002 [1901], vergl. auch Lapworth, Chem. Centralblatt 1898, I 303.

¹⁾ Ann. d. Chem. 332, 305 [1904].

²⁾ Diese Berichte 28, 2719 [1895]. ³⁾ Diese Berichte 28, 2835 [1895].

⁴⁾ Vergl. dazu Wallach, Ann. d. Chem. 332, 316 [1904].