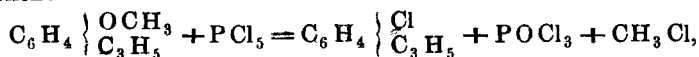


132. A. Ladenburg: Ueber einige Derivate des Anethols.

Vor 3 Jahren habe ich gemeinschaftlich mit Leverkus und gestützt auf die Bildung von Jodmethyl bei der Einwirkung von HJ auf Anethol, diesem die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} OCH_3 \\ | \\ C_3H_5 \end{matrix}$ beigelegt.*) Ich habe jetzt die Untersuchung dieses Körpers wieder aufgenommen und bringe neue Beweise für die früher ausgesprochene Ansicht.

Es ist mir gelungen, das dem Anethol zugehörige Phenol, das Anol, zu isoliren, und zwar durch längeres Erhitzen von gereinigtem Anisöl mit frisch geschmolzenem Kali. Nach dem Zusatz von Wasser scheidet sich eine kleine Menge Oel ab, welche unverändertes Anethol ist, während ein Kalisalz in Lösung bleibt, aus dem das Anol durch eine Säure abgeschieden werden kann. Bei dieser Zersetzung muß jede Erhitzung vermieden werden, weil man sonst ein schwarzes Oel erhält, das bald verharzt. Bei vorsichtigem Arbeiten fällt das Anol als gelbe Flocken aus, die aus heißem Wasser in weißen glänzenden Blättchen krystallisiren. Die Analyse gab für die Verbindung Zahlen, welche den von der Formel $C_9H_{10}O$ verlangten sehr nahe sind. Das Anol schmilzt bei $92^{\circ},5$, löst sich in Alkohol, Aether und Chloroform, krystallisirt aber daraus nicht immer, sondern geht namentlich beim Stehen an der Luft in eine braune Flüssigkeit über, die in heißem Wasser unlöslich ist. Der Siedepunkt des Anols liegt gegen 250° . Durch sein Verhalten gegen Kalihydrat ist das Anol als in die Gruppe der Phenole gehörend charakterisirt. Größere Mengen dieses Körpers zu erhalten, ist mir bisher nicht gelungen; sollte es in der Folge möglich werden, so würde ich namentlich die Ueberführung desselben in den entsprechenden Kohlenwasserstoff versuchen.

Ehe ich die Reaction mit Kali kannte, hatte ich gehofft, durch Einwirkung von PCl_5 eine Spaltung im folgenden Sinne zu bewirken:



allein die Zersetzung verläuft in ganz anderer Weise. Der Chlorphosphor verhält sich wie freies Chlor und es entsteht neben PCl_3 und HCl eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_{11}ClO$. Kraut und Aelsmann geben an, bei dieser Reaction eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_{12}Cl_2$ erhalten zu haben (Journ. f. pract. Chemie LXXVII, 490).

Das Chloranethol ist eine etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit, die bei niederer Temperatur erstarrt und bei -6° schmilzt, bei 257°

*) Comptes Rendus 22. Juli 1866; Ann. Chem. Pharm. CXLI 260. Städeler hat 2 Jahre später, ohne mich zu citiren, dieselbe Constitutionsformel aufgestellt, (Journ. f. pract. Chemie CIII) und sein Schüler Rosset führt diese als von Städeler herrührend an (Ann. Chem. Pharm. CLI, 27).

siedet, dabei aber etwas HCl ausstößt; das spec. Gew. ist 1,1154 bei 0°. Die Verbindung ist gegen manche Reagentien sehr beständig, so wird sie z. B. durch essigsäures Kali selbst bei hoher Temperatur nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit Kali verliert sie übrigens HCl und geht in einen Körper von der Formel $C_{10}H_{10}O$ über. Dieser ist schwer von den letzten Mengen Chlor zu befreien: selbst nach wiederholter Destillation über Na waren noch Spuren des Halogens nachweisbar, was die kleine Differenz erklärt, welche meine Analysen mit den berechneten Zahlen zeigen. Diese Verbindung ist eine zwischen 240 und 242° siedende Flüssigkeit, die keinen Niederschlag mit ammoniakalischem Kupfer und Silber giebt, die in Wasser unlöslich ist und einen eigenthümlichen aber angenehmen Geruch besitzt.

Vergeblich habe ich versucht, ein dem Chloranethol entsprechendes Acetat darzustellen: der Körper zersetzt sich erst gegen 250° mit essigsäurem Silber; wird das Product der Destillation unterworfen, so geht es größtentheils bei der Temperatur des Chloranethols über, welches auch die Hauptmenge des Destillats bildet, während ein Theil desselben krystallinisch erstarrt. Dieser Körper ist sublimirbar, löst sich in kohlen-sauren Alkalien, wird durch HCl wieder gefällt, krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln und schmilzt bei 175°, welche Eigenschaften denselben als Anissäure charakterisiren. Da die Substanz kein Chlor mehr enthält, wovon ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugte, so glaube ich dem Chloranethol die Formel $C_6H_4 \begin{cases} C_3H_4Cl \\ OCH_3 \end{cases}$ beilegen zu dürfen, was durch die Bildung des Körpers $C_{10}H_{10}O$ bestätigt wird.

Zum Schlufs erwähne ich noch einiger Versuche, die Ueberführung der Gruppe C_3H_5 in C_3H_7 betreffend. Zu diesem Zweck wurde sowohl Anisöl selbst, als das Aditionsproduct, welches dasselbe mit HCl bildet (Cahours, Ann. Chim. Phys. [3] II, 274) der Einwirkung des Natriumamalgams unterworfen. Aus dem Product konnte durch Fraktioniren eine zwischen 220 und 224° siedende Flüssigkeit erhalten werden, welche bei der Analyse Zahlen gab, die zwischen denen des Anethols und eines Körpers liegen, der 2H mehr enthält. Bis jetzt ist es mir nicht möglich gewesen, den letzteren aus dem Gemenge abzuscheiden. — Weiter wurde zu Anethol, das mit Aether verdünnt war, Brom gesetzt; die Farbe des letzteren verschwindet ohne merkliche HBr-Entwicklung. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine krystallisirte Masse zurück, die HBr ausstößt und sehr zerfließlich ist. Nach dem Umkrystallisiren wurde sie in hübschen Nadeln erhalten, die gegen 75° schmelzen und eine der Formel $C_{10}H_{12}Br_2O$ nahe entsprechenden Bromgehalt besitzen. Ein Versuch, aus diesen ein Acetat darzustellen, mißlang. Vielleicht lassen sich die Bromatome durch H ersetzen.