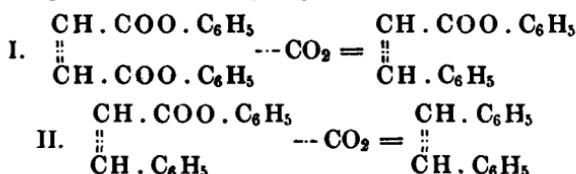


**386. R. Anschütz: Ueber eine neue Bildungsweise
aromatischer Kohlenwasserstoffe.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Im Verlauf einer in Gemeinschaft mit Hrn. Wirtz unternommenen Untersuchung über Fumarsäure und Maleinsäure wurde bei der Destillation des Fumarsäurephenyläthers das Auftreten eines Kohlenwasserstoffs beobachtet, in dem ich Stilben erkannte. Versucht man, sich von der Bildung dieses Kohlenwasserstoffs Rechenschaft zu geben, so wird man zu der Annahme geführt, dass der Fumarsäurephenyläther successive zwei Moleküle Kohlensäure verliert. Als erstes Product der Reaction würde man den Zimmtsäurephenyläther zu betrachten haben, der alsdann seinerseits Kohlensäure abspaltet, um in Stilben überzugehen. Folgende Reactionsschemata drücken die beiden Phasen der Zersetzung des Fumarsäurephenyläthers aus:



Von diesem Gedankengang geleitet, unterwarf ich einige aromatische Zimmtsäureäther, die Hr. Selden auf meine Veranlassung darstellte, der langsamen Destillation unter gewöhnlichem Druck. Es machte sich bei der Destillation eines jeden dieser Aether alsbald Kohlensäureabspaltung bemerklich und allmählich destillirten die entstandenen Zersetzungsproducte über.

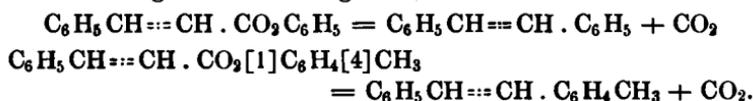
Sämmtliche Zimmtsäureäther wurden durch Erhitzen des betreffenden Phenols mit reinem Zimmtsäurechlorid (Sdp. 140° unter etwa 16 mm Druck) dargestellt.

Der Zimmtsäurephenyläther, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}::\text{CH. CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, schmilzt bei 72.5°, er ist leicht löslich in Alkohol und siedet unter 15 mm Druck unzersetzt bei 205—207°. Der aus ihm durch langsame Destillation bei gewöhnlichem Druck unter Kohlensäureabspaltung erhaltene Kohlenwasserstoff erwies sich als identisch mit Stilben, er zeigte den Schmp. 124° und ergab, in Chloroform mit Brom versetzt, das in Chloroform und Alkohol schwer lösliche, bei 235° schmelzende Stilbenbromid.

Der Zimmtsäure-*p*-kresoläther, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}::\text{CH. CO}_2[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{CH}_3$, schmilzt bei 100—101°, er ist schwerer löslich in Alkohol als der Phenoläther und siedet unter 15 mm Druck unzersetzt bei 230°. Durch langsame Destillation unter gewöhnlichem Druck ent-

steht aus dem Zimmtsäure-*p*-kresoläther das dem Stilben sehr ähnliche Methylstilben, welches aus Alkohol in prachtvoll blau fluorescirenden, bei 120° schmelzenden Blättchen krystallisirt. In Chloroform mit Brom behandelt, liefert das Methylstilben ein in Chloroform leicht, in Alkohol, selbst siedendem, schwer lösliches Bromid, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 186—187° zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt.

Die Zersetzung der zwei beschriebenen Aether bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Druck verläuft demnach hauptsächlich gemäss den folgenden Gleichungen:



Der Zimmtsäure-thymoläther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}::\text{CH} \cdot \text{CO}_2[1]\text{C}_6\text{H}_3\left\{\begin{smallmatrix} [2] \\ [4] \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}\right.$, schmilzt bei 69—70° und siedet unter etwa 15 mm Druck unzersetzt bei 239—240°. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck verliert er gleichfalls Kohlensäure, aber die aus ihm erhaltenen flüssigen Substanzen sind noch nicht näher untersucht.

Der Zimmtsäure- β -naphtholäther, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}::\text{CH} \cdot \text{CO}_2\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$, schmilzt bei 101—102° und liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck einen in Alkohol schwer löslichen Kohlenwasserstoff in beträchtlicher Menge. Der aus Alkohol umkrystallisirte Kohlenwasserstoff bildet silberglänzende, bei 145° schmelzende Blättchen, die sich leicht in Chloroform lösen. Das in Chloroform leicht lösliche Bromid lässt sich aus siedendem Alkohol, in dem es ausserordentlich schwer löslich ist, umkrystallisiren und schmilzt bei 192° unter Schwarzfärbung.

Auch der nach den Angaben von Weselsky ¹⁾ dargestellte und nach ihm bei 320° unzersetzt destillirende Bernsteinsäurephenyläther zerlegt sich bei langsamem Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung vollständig. Unter den Zersetzungsproducten findet sich das erwartete Dibenzyl nur in sehr geringer Menge, hauptsächlich entstehen niedriger siedende Substanzen, die nach Phenol riechen und bis jetzt nicht genauer untersucht wurden.

Die Verallgemeinerung der beschriebenen Reactionen liegt auf der Hand und von verschiedenen Seiten ist im hiesigen Laboratorium das Studium der Bedingungen, unter denen man Carbonsäureäthern Kohlensäure entziehen kann, in Angriff genommen.

Bonn, den 12. Juli 1885.

¹⁾ Diese Berichte II, 518.