

**Wasserbestimmung:**

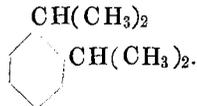
0.2960 g Salz verlieren bei 120° 0.0524 g Wasser.

	Ber. für 6 $\frac{1}{2}$ Mol.	Gefunden
H <sub>2</sub> O	17.7	17.7 pCt.

Die Magnesium-, Calcium- und Natriumsalze sind äusserst leicht löslich und schlecht krystallisierbar, weswegen von der Beschreibung derselben Abstand genommen wurde.

Aus dem durch Umsetzung des Kupfersalzes mittelst Natriumsulfat erhaltenen Natriumsalz wurde durch Zusammenreiben mit Phosphorpentachlorid ein Sulfochlorid erhalten, welches, in starke Ammoniakflüssigkeit eingetragen, ein

Sulfamid ergab, welches nach dem Reinigen bei 102° schmolz. Der hieraus abgesprengte Kohlenwasserstoff siedete bei 209° (im Dampf). Durch Oxydation desselben entstand die *o*-Phtalsäure (COO<sup>1</sup>HCO<sup>2</sup>OH), woraus sich die Stellung der Isopropylgruppen des bei 209° siedenden Kohlenwasserstoffs ergibt.

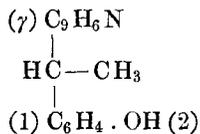


### 515. Wilhelm Koenigs: Ueber Condensationen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Phenolen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium der königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. October.)

Veranlassung zu den folgenden Versuchen gab das Homapocinchen, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>NO, welches Comstock und ich durch Abbau des Cinchonins gewonnen haben. Da wir dasselbe weder auf  $\gamma$ -Phenylchinolin zurückführen, noch in glatter Weise in ein einfaches Chinolinderivat und eine stickstofffreie aromatische Verbindung spalten konnten, so lag die Vermuthung nahe, dass die Constitution des Homapocinchens vielleicht durch die Formel



auszudrücken sei.

Die Synthese einer derartigen Verbindung war daher wünschenswerth, und sie erschien möglich, wenn es gelang, das dem Styrol

entsprechende  $\gamma$ -Vinylchinolin  $\left. \begin{array}{c} \text{C}_9\text{H}_6\text{N} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \right\}$ , dessen Darstellung ich bereits

in Angriff genommen habe, mit Phenol oder Benzol zu condensiren und das in letzterem Falle resultirende Phenyl- $\gamma$ -Chinolyäthan in die gewünschte Orthooxyverbindung überzuführen.

Zunächst prüfte ich zwei einfachere und leichter zugängliche ungesättigte Substanzen, das Isoamylen (aus gewöhnlichem Amylalkohol) und das Styrol, auf ihre Fähigkeit, sich mit Phenol zu verbinden. Ich fand, dass die beiden genannten Kohlenwasserstoffe schon bei gewöhnlicher Temperatur nach ein- bis zweitägigem Stehen mit der äquivalenten Menge Phenol und etwa dem zehnfachen Volum einer Mischung von 1 Volum concentrirter Schwefelsäure und 9 Volumen Eisessig beträchtliche Mengen der erwarteten Additions- — oder richtiger gesagt — Condensationsproducte liefern.

Aus 7 g gewöhnlichen Amylens, welches größtentheils zwischen 36—44° destillirte, erhielt ich neben viel unverändertem Phenol und in Alkali unlöslichen Producten 1 g von dem *p*-Isoamylphenol (Schmelzpunkt 93°), welches Liebermann <sup>1)</sup> durch Erhitzen von Phenol mit Amylalkohol und Chlorzink auf 180° erhalten hat.

Das Styrol gab gleich beim ersten Versuch über 40 pCt. von einem gut krystallisirten Phenol (Schmelzpunkt 57—58°), welches die erwartete Zusammensetzung eines Oxydiphenyläthans besass. Da dasselbe mit Wasserdämpfen sehr viel schwerer flüchtig ist als das gewöhnliche Phenol, so lässt es sich von demselben einfach dadurch trennen, dass man so lange mit Wasserdampf destillirt, bis eine Probe des Destillats, mit Aether ausgeschüttelt, nach dem Verdunsten des Aethers durch Eisenchlorid kaum mehr gefärbt wird. Die Vorlage wird dann gewechselt und unter allmählicher Erhitzung des Destillationskolbens auf 160—170° das Oxydiphenyläthan mit überhitztem Wasserdampf als zähflüssiges, sehr schwer lösliches Oel übergetrieben. Zu weiterer Reinigung wurde dasselbe durch Schütteln mit 10 procentiger Natronlauge und Benzoylchlorid in das Benzoat übergeführt, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 83° zeigte. Durch Verseifen mit weingeistigem Kali wurde daraus das Phenol regenerirt, welches aus der mittelst frischgeglühter Potasche getrockneten ätherischen Lösung nach Verjagen des Aethers endlich krystallinisch erstarrte.

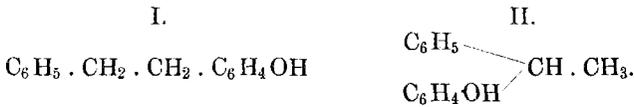
0.1986 g der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0.6179 g Kohlensäure und 0.1314 g Wasser.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1844 und XV, 151.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}O$
C	84.85	84.84 pCt.
H	7.35	7.07 »

Das Oxydiphenyläthan löst sich in 8—10 procentiger Natronlauge leicht auf, aus einem Ueberschuss der letzteren scheidet sich dann nach kurzer Zeit das in schönen weissen Nadelchen krystallisirte Natronsalz aus.

Durch Oxydation eines Aethers des Oxydiphenyläthans hoffe ich bald entscheiden zu können, ob sich dasselbe von dem symmetrischen oder — was mir wahrscheinlicher dünkt — von dem unsymmetrischen Diphenyläthan ableitet, ob ihm also die Formel I oder II zukommt:



Ebenso leicht wie Phenol scheint sich auch Resorcin mit Amylen und Styrol zu condensiren.

Wahrscheinlich bilden sich bei den besprochenen Condensationen vorübergehend durch Addition von 1 Mol. Schwefelsäure die sauren Schwefelsäureäther der zugehörigen Alkohole, welche dann mit 1 Mol. des Phenols unter Abspaltung von Schwefelsäure zusammentreten. Diese Reaction würde sich dann also auf's Engste anschliessen an die bekannten Condensationen von Alkoholen mit aromatischen Verbindungen, welche zuerst von Baeyer<sup>1)</sup> mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, dann Otto Fischer<sup>2)</sup> mit aromatischen Basen und endlich Liebmann<sup>3)</sup> mit Phenolen ausgeführt hat. Andererseits sei noch erinnert an die von Balsohn<sup>4)</sup> aufgefundene Synthese des Aethylbenzols durch Einwirkung von Aethylen auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Auch in diesem Falle findet scheinbar eine directe Addition eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs an eine aromatische Substanz statt.

Versuche, andere Phenole sowie andere aromatische Verbindungen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu condensiren, sowie auch den Mechanismus der von mir oben mitgetheilten Condensationen weiter aufzuklären, sind im Gange.

Herrn Karl Bernhart sage ich für seine eifrige Unterstützung meinen besten Dank.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 224; vergl. auch V. Meyer und Wurster ib. VI, 963 und H. Goldschmidt ib. XV, 1066.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 206, 113 und 155.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 1842, XV, 150, 1595 und 1990.

<sup>4)</sup> Bulletin 31, p. 539.