

**620. Wilhelm Koenigs und R. W. Carl: Ueber Condensationen von Isoamylen und von Styrol mit Phenolen.**

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

(Eingegangen am 30. November.)

Ueber die Fähigkeit ungesättigter Kohlenwasserstoffe, sich unter dem Einflusse von concentrirter Schwefelsäure an aromatische Verbindungen anzulagern, haben gleichzeitige Mittheilungen von Kraemer<sup>1)</sup>, Spilker und Eberhardt einerseits, von Königs<sup>2)</sup> andererseits berichtet.

Kraemer hat in Verfolg seiner schönen Untersuchungen über die bei der Rohbenzolwäsche verlaufenden chemischen Prozesse constatirt, dass das im Rohbenzol enthaltene Styrol sich bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure leicht mit Xylol und anderen Homologen des Benzols vereinigt, während das trägere Benzol nicht mit Styrol reagirt.

Koenigs hatte gleichzeitig beobachtet, dass verschiedene ungesättigte Kohlenwasserstoffe: Isoamylen, Styrol, Dihydronaphtalin und einige Terpene sich an Phenole anlagern, wenn man die betreffenden Mischungen mit Eisessigschwefelsäure behandelt. Er hatte so aus Isoamylen und Phenol das *p*-Isoamylphenol, aus Styrol und Phenol ein Oxydiphenyläthan oder Phenolbenzoläthan<sup>3)</sup> und aus Dihydronaphtalin und Phenol ein Tetrahydronaphtalinphenol erhalten. Nach Bekanntwerden dieser Versuche des Einen von uns hat Hr. Kraemer, welcher ebenfalls schon die Addition eines Phenols, des *m*-Kresols, an Styrol beobachtet hatte, demselben mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit das weitere Studium der Verbindungen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Phenolen überlassen. Wir erlauben uns, im Folgenden über einige von uns erhaltene Resultate kurz zu berichten.

Durch Vereinigung von Isoamylen mit Thymol gewannen wir ein prächtig krystallisirtes Isoamylthymol. Das Styrol vermag sich nach unseren Versuchen an die drei Kresole sowie an die beiden

<sup>1)</sup> Kraemer und Spilker, diese Berichte XXIII, 3169, Kraemer, Spilker und Eberhardt, diese Berichte XXIII, 3269.

<sup>2)</sup> Koenigs, diese Berichte XXIII, 3144 und XXIV, 179.

<sup>3)</sup> Die Bezeichnung Phenolbenzoläthan, Kresolbenzoläthan scheint mir klarer zu sein als die Namen Oxydiphenyläthan, Oxytolylphenyläthan oder Kresylphenyläthan. Bezeichnet man doch auch die ganz analog constituirten Condensationsproducte von Acetaldehyd mit Phenol und Thymol als Diphenoläthan und Dithymoläthan, diese Berichte XI, 283 und 287. Nach einem ähnlichen Prinzip sind ferner die gemischten Azoverbindungen benannt z. B. Phenolazobenzol, Naphtolazoxylolsulfosäure etc.

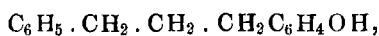
Naphtole anzulagern. Die schon früher von Koenigs geäußerte Vermuthung, dass dem von ihm aus Styrol und Phenol erhaltenen Phenolbenzoläthan die Formel

$$\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$$

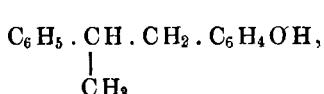
zukomme,

haben wir nun bestätigt gefunden, indem es uns gelang, den Methyläther dieser Verbindung zu *p*-Methoxybenzophenon zu oxydiren. Nach der von Kraemer ursprünglich bevorzugten Interpretation der Condensationen von Styrol mit homologen Benzolen bot die Untersuchung der Additionsproducte des Styrols mit Homologen des Phenols z. B. den Kresolen besonderes Interesse dar. Wenn bei diesen Condensationen wirklich die Methylgruppen unmittelbar betheiligt sein sollten, wie Kraemer auf Grund des indifferenten Verhaltens des Benzols anzunehmen geneigt war, wenn also bei der Vereinigung eines Kresols mit dem Styrol der Kohlenstoff der Methylgruppe des ersteren, mit einem der beiden Kohlenstoffatome der Seitenkette des Styrols in Bindung treten sollte, so musste die Constitution der entstandenen Verbindung durch die Formel I oder II ausgedrückt werden. Wenn dagegen die Condensation zwischen Kresol und Styrol ebenso verlief, wie zwischen Phenol und Styrol, so musste dem Product die Formel III zukommen:

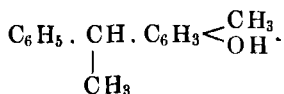
I.



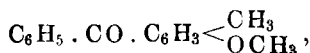
II.



III.



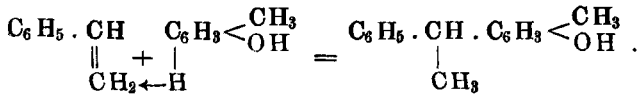
Der Versuch hat zu Gunsten der Formel III entschieden, da der Methyläther des durch Vereinigung von *o*-Kresol mit Styrol gewonnenen *o*-Kresolbenzoläthans bei der Oxydation ein Benzophenonderivat,



lieferte; dasselbe erwies sich als identisch mit einem Product, welches wir durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von *o*-Kresolmethyläther,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{O} \end{matrix} \text{CH}_3$ , und Benzoylchlorid darstellen konnten.

Die Addition von Styrol an die Phenole erfolgt demnach so, dass das mittelständige ( $\alpha$ )-Kohlenstoffatom des Styrols mit einem Kernkohlenstoff des betreffenden Phenols in Bindung tritt, indem das Wasserstoffatom von diesem an das endständige ( $\omega$ )-Kohlenstoffatom

des Styrols wandert. Der Vorgang lässt sich also bei den Kresolen durch folgende Gleichung ausdrücken:



Die Methylgruppe der Kresole bleibt bei diesen Condensationen ganz aus dem Spiele. Die Bildung des *p*-Isoamylphenols und des *p*-Phenolbenzoläthans zeigt, dass die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Vorliebe in die *p*-Stellung zum Hydroxyl eintreten. Aehnliches findet ja auch bekanntlich bei einer ganzen Reihe sonstiger Condensationen von Phenolen statt z. B. bei der Bildung des Aurins, den Oxy- und Methoxybenzophenonsynthesen von Doebner und Gattermann, sowie bei dem von Liebermann<sup>1)</sup> aufgefundenen Verfahren zur Darstellung homologer Phenole etc. Der Umstand, dass nach unseren Versuchen auch  $\beta$ -Naphtol und *p*-Kresol sich mit Styrol vereinigen können, beweist indessen, dass die von uns studirte Reaction nicht ausschliesslich auf die *p*-Stellung beschränkt ist. Vielleicht repräsentiren die in einigen Fällen von uns beobachteten, aber noch nicht genügend gereinigten Nebenproducte, welche neben den Para-Derivaten entstehen, die correspondirenden Orthoverbindungen. Auch die von Liebermann<sup>2)</sup> kürzlich ausgeführte Synthese des Phenylhydrocumarins und der Oxydiphenylpropionsäure aus Phenol und den Carbonsäuren des Styrols, der Zimmtsäure und Allozimmtsäure, deutet darauf hin, dass der Eintritt ungesättigter Reste nicht bloß in der *p*-Stellung, sondern zum Theil wohl auch in der *o*-Stellung erfolgt.

#### Verfahren zur Darstellung der Additionsproducte.

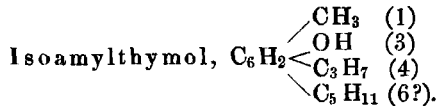
Bei den Condensationen von Isoamylen und von Styrol mit den Phenolen verfahren wir im Allgemeinen folgendermaassen. Aequimoleculare Mengen der beiden Componenten wurden mit einem erkalteten Gemisch von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 9 Vol. Eisessig übergossen; wir nahmen auf je 1 g des Phenols 1 ccm Schwefelsäure. Das durchgeschüttelte Gemisch blieb etwa vier Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen; es hatte sich dann meistens dunkelroth gefärbt.

Darauf wurde mit ca. 4 Vol. Wasser verdünnt, die Säuren durch Ammoniak nahezu abgestumpft, schliesslich mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt und das ausgeschiedene meist zähflüssige Oel in Aether aufgenommen. Der Aether-Rückstand wurde mit einer Menge Kali aufgenommen, welche hinreichen würde, um, falls alles Phenol

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

<sup>2)</sup> Liebermann und Hartmann, diese Berichte XXIV, 2582.

als Acetylverbindung vorhanden wäre, diese zu verseifen und das Phenol in Lösung zu halten. Nach zweistündigem Kochen wurde der Alkohol abdestillirt und der alkalische Rückstand soweit mit Wasser verdünnt, dass die Kalisalze der Phenole, die in überschüssiger concentrirter Lauge zum Theil schwer löslich sind, sich klar lösen; sollte durch zu grosse Verdünnung oder durch Mangel an Alkali ein Theil des Phenols ausgeschieden sein, so fügt man noch etwas Alkali hinzu. Die alkalische Lösung wird von ausgeschiedenen braunen Harzmassen filtrirt, das Filtrat angesäuert und mit Wasserdampf von 100° destillirt, bis die ganze Menge des noch unangegriffenen, zur Condensation angewandten Phenols übergegangen ist, bis also Proben des Destillats nicht mehr die für die betreffenden Phenole charakteristischen Reactionen zeigen. Die neugebildeten Phenole destilliren mit Ausnahme des Amylthymols mit gewöhnlichem Wasserdampf nur sehr schwer und langsam über. Sie werden mit überhitztem Dampf übergetrieben, indem man den Destillirkolben im Oelbad auf 160—170° erwärmt und dann überhitzten Wasserdampf hindurchleitet. Dabei bleiben meistens in Alkali lösliche Harze zurück, wahrscheinlich complicirtere secundäre Condensationsproducte, wie sie durch die weitere Einwirkung von Styrol auf die primär gebildeten Verbindungen entstehen könnten.



Dasselbe wird durch Anlagerung von käuflichem Isoamylen (Siedepunkt 36—44°) an Thymol erhalten; es lässt sich von letzteren zum grössten Theil schon durch fractionirte Destillation mit gewöhnlichem Wasserdampf trennen, indem es natürlich langsamer übergeht und leichter erstarrt als das niedere Homologe. Zur völligen Reinigung wurde das übergegangene schön krystallisirte Phenol mit überschüssiger fünfzehnprocentiger Natronlauge im Wasserbade erwärmt; das Thymol geht in Lösung, während das Natronsalz des Amylthymols in der überschüssigen Lauge schwer löslich ist und sich bei raschem Erkalten und kräftigem Umschütteln in Krystallen ausscheidet. Das durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Amylthymol wurde nochmals mittelst des Natronsalzes gereinigt; die Ausbeute betrug über 50 pCt. vom angewandten Thymol. Durch Umkrystallisiren aus leichtflüchtigem Ligroïn erhält man sehr leicht prachtvolle durchsichtige Krystalle von Amylthymol, welche bei 76.5° schmelzen.

0.1786 g der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.5354 g Kohlensäure und 0.1768 g Wasser.

0.1884 g Substanz bei 100° getrocknet gaben 0.5650 g Kohlensäure und 0.1913 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O
	I.	II.	
C	81.76	81.79	81.82 pCt.
H	10.99	11.28	10.91 »

Das Amylthymol siedet unzersetzt bei 275<sup>0</sup> (uncorr.) unter 716 mm Bar. Es löst sich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es fast geruchlos, beim Kochen mit Wasser aber riecht es entfernt an Moschus erinnernd, gleichzeitig aber stechend und kratzend, zum Husten reizend. Von verdünnten Alkalilaugen wird es leicht aufgenommen. Lösungen in etwas concentrirten kalten Laugen z. B. 12—15 procentiger Kalilauge trüben sich beim Erwärmen.

Der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Haushofer verdanken wir die folgenden krystallographischen Angaben über das Isoamylthymol.

»Krystallsystem monoklin

$$a : b : c = 2.5136 : 1 : 2.4997$$

$$\beta = 68^{\circ} 16' \llcorner.$$

»Farblose Krystalle der Combination  $\infty P \infty (100)$ ,  $oP (001)$ ,  $\infty P (110)$ ,  $P \infty (10\bar{1})$ , nach der Orthodiagonale prismatisch gestreckt.

	Gemessen	Berechnet
(110) : ( $\bar{1}10$ ) =	* 133 <sup>0</sup> 38'	— —
(110) : (001) =	* 98 <sup>0</sup> 23'	— —
(001) : ( $\bar{1}01$ ) =	* 124 <sup>0</sup> 22'	— —
(001) : (100) =	111 <sup>0</sup> 44'	111 <sup>0</sup> 44'
(110) : (10 $\bar{1}$ ) =	102 <sup>0</sup> 57'	102 <sup>0</sup> 41'

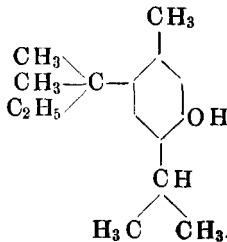
Ausgezeichnet spaltbar nach der basischen Fläche.«

Bei der Anlagerung an das Thymol wird das Amylen wahrscheinlich ebenso wie beim Phenol in die *p*-Stellung zum Hydroxyl treten. Das zur Darstellung des Amylthymols angewandte käufliche Amylen wird aus Gährungs-Amylalkohol durch Erhitzen mit Chlorzink dargestellt und enthält nach Wischnegradsky <sup>1)</sup> als Hauptbestandtheil Trimethyläthylen,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} : \text{CH} . \text{CH}_3$ , welches bei successiver Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und von Wasser Amylenhydrat  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{COH} . \text{CH}_2 . \text{CH}_3$ , bildet.

Da sich unter den Bedingungen der in Rede stehenden Condensation wahrscheinlich intermediär der saure Schwefelsäureäther dieses

<sup>1)</sup> Wischnegradsky, Ann. Chem. Pharm. 190, 328.

tertiären Alkohols bildet:  $\text{CH}_3 \begin{array}{l} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_3 (\text{OSO}_3\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , so wird dem von uns dargestellten Amylthymol die Constitutionsformel zukommen:



*p*-Phenolbenzoläthan,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$   
 $\text{CH}_3$ .

Darstellung, Eigenschaften und Analyse dieses durch Vereinigung von Styrol mit Phenol entstehenden Körpers sind schon in der vorläufigen Notiz von Koenigs mitgetheilt worden. Die Reinigung der mit überhitztem Wasserdampf übergetriebenen Substanz kann man entweder, wie damals angegeben, vermittelt der krystallisirten Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt  $83^\circ$  oder einfacher mittelst des Natronsalzes erreichen, welches in überschüssiger fünfzehnprocentiger Natronlauge schwer löslich ist. Auf beiden Wegen erhält man aus 100 Theilen Phenol über 40 Theile krystallisirtes Phenolbenzoläthan vom Schmelzpunkt  $57-58^\circ$ . Daneben scheint sich ein flüssiges Isomeres zu bilden, dessen Natronsalz in der überschüssigen Alkalilauge gelöst bleibt.

Das Phenolbenzoläthan ist nicht unzersetzt flüchtig; selbst bei der Destillation im stark luftverdünnten Raum (bei 16 mm Druck) schien schon theilweise Zersetzung stattzufinden, da das Product nicht mehr ganz in Alkali löslich war.

Oxydation des Methyläthers des *p*-Phenolbenzoläthans  
zu *p*-Methoxybenzophenon.

Zur Methylierung wurde 1 g krystallisirtes *p*-Phenolbenzoläthan vom Schmelzpunkt  $57-58^\circ$  (1 Mol.) mit 2 ccm Methylalkohol, 0.6 g Kali (2 Mol.) und 1.5 g Jodmethyl (2 Mol.) unter Rückfluss gekocht. Schon nach kurzer Zeit scheidet sich Jodkalium ab und es bilden sich zwei Schichten, deren untere aus einem dunklen Oel besteht. Nach einstündigem Sieden wurde der Holzgeist abdestillirt, der Rückstand wiederholt mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und von dem ungelöst bleibenden Oel filtrirt und dieses letztere dann mit Wasserdampf destillirt. Der übergehende Methyläther stellt ein hellgelbes Oel dar. Er wurde mit dem bekannten Oxydationsgemisch von

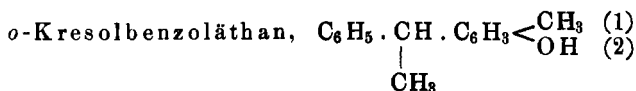
Kaliumbichromat und Schwefelsäure gekocht, das Oel darauf mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung nach einander mit verdünnter Schwefelsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen und der Aether-Rückstand schliesslich mit Wasserdampf übergetrieben. Im Destillat schieden sich weisse Krystalle ab, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt in grossen farblosen messbaren Krystallen vom Schmelzpunkt  $61^{\circ}$  erhalten wurden. Die Analyse <sup>1)</sup> ergab Zahlen, welche mit den für ein Methoxybenzophenon berechneten Werthen nahe übereinstimmen.

0.1336 g im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferte 0.3550 g Kohlensäure und 0.0696 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2$
C	78.6	79.2 pCt.
H	5.8	5.7 »

Der Schmelzpunkt sowie das Verhalten gegen Lösungsmittel weisen darauf hin, dass der Methyläther des *p*-Oxybenzophenons vorlag, welchen Rennie <sup>2)</sup> sowohl wie Hantzsch <sup>3)</sup> beschrieben haben. Zum Vergleich stellten wir denselben dar, indem wir nach den Angaben von Doebner <sup>4)</sup> durch Erhitzen von Phenol und Benzoylchlorid mit Chlorzink und darauf folgende Verseifung das *p*-Oxybenzophenon darstellten und dieses dann in den Methyläther überführten. In Schmelzpunkt, Geruch, Löslichkeitsverhältnissen zeigte sich zwischen beiden Producten völlige Uebereinstimmung. Eine krystallographische Vergleichung, für welche wir Hrn. Dr. de Neufville zu Dank verpflichtet sind, ergab die vollständige Identität der beiden auf so verschiedenen Wegen erhaltenen Substanzen.

Die Oxydation des Methyläthers des *p*-Phenolbenzoläthans zu *p*-Methoxybenzophenon gelingt übrigens auch durch längeres Kochen mit Braunstein oder Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure.



Wir erhielten dasselbe durch Condensation von Styrol mit Orthokresol; bei der Reinigung des Products verfahren wir wie oben angegeben. Das mit überhitztem Wasserdampf bei  $160\text{--}180^{\circ}$  übergetriebene hellgelbe Oel wurde mit reinem Aether aufgenommen und

<sup>1)</sup> Diese Verbrennung sowie alle folgenden wurden im Sauerstoffstrom mittelst Bleichromat im offenen Rohr ausgeführt; die Substanz wurde im Porzellanschiffchen mit gepulvertem Bleichromat überschichtet.

<sup>2)</sup> Rennie, Journ. of the Chem. Soc. 41, p. 227.

<sup>3)</sup> Hantzsch, diese Berichte XXIV, 53.

<sup>4)</sup> Doebner, Ann. Chem. Pharm. 210, 249.

die ätherische Lösung mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet. Beim Abdestilliren des Aethers hinterblieb das *o*-Kresolbenzoläthan als ein hellgelber Syrup, den wir nicht zum Krystallisiren bringen konnten.

0.2190 g der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0.6786 g Kohlensäure und 0.1479 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{16}O$
C	84.5	84.90 pCt.
H	7.5	7.55 „

Die Substanz ist nicht unzersetzt flüchtig. In den gewöhnlichen indifferenten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser ist sie leicht löslich. Von verdünnter Natronlauge wird sie leicht aufgenommen; concentrirte etwa 20procentige Lauge scheidet das Natronsalz krystallinisch ab. Auch nach wiederholtem Lösen und Füllen dieses Salzes gelang es uns nicht, das daraus in Freiheit gesetzte Phenol fest oder krystallisirt zu erhalten. Ebenso wenig wollte die Benzoylverbindung oder der Methyläther krystallisiren.

#### Oxydation des Methyläthers des *o*-Kresolbenzoläthans.

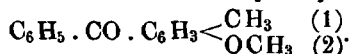
Die Methylirung wurde in derselben Weise vorgenommen wie beim Phenolbenzoläthan. Der in derselben Weise gereinigte, mit Wasserdampf übergetriebene Methyläther des *o*-Kresolbenzoläthans wurde als gelbes Oel erhalten, welches zwischen 300—310° siedet, in Aceton, Aether, Ligroin und Chloroform leicht, in Methylalkohol ziemlich schwer und in Wasser sehr wenig löslich ist.

Zur Oxydation wurde derselbe mit stark verdünnter (ca. fünfprocentiger) Schwefelsäure und der vierfachen Menge fein gepulverten Braunsteins, welcher allmählich eingetragen wurde, etwa 15 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, das Filtrat ausgeäthert, der Filtrerrückstand durch Alkohol von Braunstein befreit und der nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibende Rückstand in dem Aether-Extract des Filtrats gelöst, die ätherische Lösung successive mit Wasser, Soda, welche übrigens nur wenig aufnahm, und dann wieder mit Wasser geschüttelt und der Aether-Rückstand darauf mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Aethers schieden sich die charakteristischen Rhomben des Methyläthers des *o*-Kresolphenylketons aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 80° zeigten. Dasselbe Product konnten wir auch durch Oxydation des Methyläthers mit Kaliumbichromat und Eisessig erhalten, während bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali die Oxydation zu stürmisch verlief und viel harzige Producte ergab.



Das bei 80° schmelzende krystallisirte Oxydationsproduct des Methyläthers des *o*-Kresolphenoläthans zeigte in Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnissen und Krystallform völlige Uebereinstimmung mit dem:

Methyläther des *o*-Kresolphenylketons,



Zur Darstellung dieses Körpers bedienten wir uns der von Friedel und Crafts aufgefundenen Methode zur Synthese aromatischer Ketone, und zwar schlugen wir dabei dasselbe Verfahren ein, nach welchem Gattermann<sup>1)</sup> zahlreiche Ketone von Phenoläthern gewonnen hat.

Den zu unserm Versuch nöthigen Methyläther des *o*-Kresols, über welchen keine Angaben vorliegen, gewannen wir in einer Ausbeute von etwa 50 pCt. durch mehrstündiges Kochen von 30 g *o*-Kresol (1 Molekül), 80 g Jodmethyl (2 Moleküle) und einer Lösung von 32 g Kali (2 Moleküle) in 160 g Methylalkohol am Rückflusskühler. Nachdem die Ausscheidung des Jodkaliums — nach etwa vier Stunden — beendet war, wurde kalt filtrirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge wiederholt geschüttelt und schliesslich über Chlorcalcium getrocknet.

Der Aether-Rückstand wurde fractionirt und die zwischen 164 bis 166° übergehende Fraction verwendet. Der Methyläther des *o*-Kresols ist ein wasserhelles Oel von angenehm anisolartigem Geruch, er siedet bei 165° (uncorrigirt) bei 716 mm Barom.

5 g dieses Aethers werden mit 5.5 g Benzoylchlorid in 25 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich mit 10 g Aluminiumchlorid versetzt. Es findet eine reichliche Entwicklung von Chlorwasserstoff statt. Nachdem dieselbe aufgehört hat, lässt man noch eine Stunde stehen. Die dunkelrothe Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten; die untere erstarrt im Kältegemisch und wird nach Abgiessen der oberen Schicht vier bis fünf Mal mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Man zersetzt die Aluminiumverbindungen durch Einspritzen von Eiswasser; es fallen braune Flocken aus, welche in Aether gelöst werden. Beim Verdunsten desselben krystallisirt ein rother Körper aus, der, durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, in farblosen, Braunspath ähnlichen Aggregaten erhalten wird. Derselbe schmilzt bei 80°; aus Aether krystallisirt er in grossen flachen

<sup>1)</sup> Gattermann, Ehrhardt und Maisch, diese Berichte XXIII, 1199; vergl. auch Hantzsch, ebendasselbst XXIV, 51.

Rhomben oder in Staurolith ähnlichen prachtvollen Zwillingen. Die Ausbeute betrug etwa 75 pCt. vom angewandten Methyläther des *o*-Kresols.

0.1831 g der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0.5309 g Kohlensäure und 0.1017 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}O_2$
C	79.1	79.6 pCt.
H	6.2	6.2 »

Hr. Prof. Haushofer hatte die Güte, diesen Methyläther des *o*-Kresolphenylketons in krystallographischer Beziehung zu vergleichen mit dem denselben Schmelzpunkt  $80^{\circ}$  zeigenden Oxydationsproduct des Methyläthers des *o*-Kresolbenzoläthans.

Wir entnehmen seinen Angaben Folgendes:

»Die beiden Körper stimmen krystallographisch vollkommen überein. Das Krystalssystem ist rhombisch. Die Krystalle stellen rhombische Tafeln mit vorwaltender Basis dar; die Ränder derselben werden durch die Flächen einer Pyramide gebildet«. Gemessen:

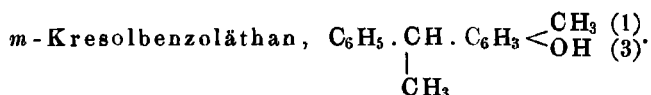
$$(001):(111) = 105^{\circ} 46'$$

$$(111):(1\bar{1}\bar{1}) = 148^{\circ} 27'$$

$$(111):(\bar{1}\bar{1}1) = 106^{\circ} 36'$$

$$(111):(\bar{1}11) = 78^{\circ} 33'.$$

»Eine Berechnung der Axenverhältnisse wurde nicht vorgenommen, da die Messungsergebnisse in Folge der unvollkommen ausgebildeten, gewöhnlich concaven Pyramidenflächen nicht genau genug erschienen. Ebene der optischen Axen das Brachypinakoid; auf der Fläche (001) erscheinen im convergenten polarisirten Lichte die Interferenzbilder beider Axen«.



Dasselbe entsteht durch Vereinigung von Styrol mit *m*-Kresol; es wurde in derselben Weise gereinigt wie die isomere Verbindung. Die Ausbeute betrug 32.5 g aus 50 g Styrol.

Nach längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin erstarrt dieses Phenol grösstentheils zu einer krystalinischen Masse, welche, durch Aufstreichen auf poröse Thonscherben vom anhaftenden Oel befreit und dann 2 Mal aus kochendem Ligroin umkrystallisirt, den constant bleibenden Schmelzpunkt  $124^{\circ}$  zeigte.

0.1771 g der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten öligen Substanz lieferten 0.5520 g Kohlensäure und 0.1212 g Wasser.

0.2193 g der aus Ligroin umkrystallisirten, bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz gaben 0.6808 g Kohlensäure und 0.1575 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_{15}H_{16}O$
	I.	II.	
C	85.0	84.7	84.9 pCt.
H	7.6	7.9	7.5 »

Analyse I bezieht sich auf ein Präparat früherer Darstellung, welches noch ölig war und erst nachträglich zum Theil erstarrte.

Analyse II wurde von Hrn. Karl Mai mit einem von ihm dargestellten krystallisirten Präparat ausgeführt.

Das krystallisirte *m*-Kresolbenzoläthan ist nicht unzersetzt flüchtig; in den meisten indifferenten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser ist es leicht löslich; schwerer löslich ist es in leichtflüchtigem Ligroin, von welchem es erst bei längerem Kochen aufgenommen wird. In verdünnter Natronlauge und Kalilauge löst es sich mit Leichtigkeit; diese Lösungen trüben sich beim Erwärmen.

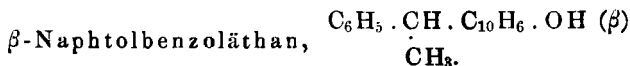
Den Methyläther des *m*-Kresolbenzoläthans stellten wir in derselben Weise dar, wie den der *o*-Verbindung. Nachdem derselbe mit gewöhnlichem Wasserdampf übergetrieben und dem Destillat durch reinen Aether entzogen war, erstarrte derselbe beim Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung zu Krystallen.

0.1923 g der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz lieferten 0.5979 g Kohlensäure und 0.1376 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{18}O$
	C	H	
C	84.8		84.9 pCt.
H	7.9		7.9 »

Der aus Methylalkohol umkrystallisirte Aether schmilzt bei  $63^{\circ}$ . Hr. Mai hat die Untersuchung der Oxydationsproducte dieser Verbindung sowie das Studium der beim Ueberhitzen des *m*-Kresolbenzoläthans entstehenden Producte übernommen.

Das *p*-Kresol und  $\alpha$ -Naphтол scheinen sich zwar auch mit Styrol zu complicirten Phenolen zu vereinigen, indessen gelang es uns nicht, dieselben krystallisirt zu erhalten oder irgend ein krystallisirtes Derivat derselben darzustellen.

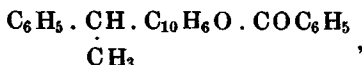


Das  $\beta$ -Naphтол bildet mit Styrol ein Condensationsproduct, welches in derselben Weise gereinigt wurde, wie die andern Additionsproducte von Styrol und Phenolen. Da dasselbe nicht krystallisiren wollte, so wurde es durch Schütteln mit 10 procentiger Natronlauge (7 Mol. Natronlauge auf 1 Mol. des Phenols) und Benzoylchlorid (5 Mol.) in das Benzoat übergeführt. Dasselbe krystallisirt aus heissem verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden farblosen Blättchen.

0.1840 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0.5720 g Kohlen-  
säure und 0.0947 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>
C	84.8	85.2 pCt.
H	5.7	5.7 „

Die Benzoylverbindung des  $\beta$ -Naphtholbenzoläthans,



schmilzt bei 138°; es gelang uns nicht, durch Verseifen derselben mit Alkalien oder mit verdünnten Säuren das Phenol rein und krystallisirt zu erhalten; es entstanden dunkle lackartige Harze.

Beiläufig wollen wir den Benzoësäureäther des  $\beta$ -Naphthols C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> . OCO C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> erwähnen, welcher, wie es scheint, noch nicht bekannt ist. Wir stellten denselben ebenso dar, wie die soeben beschriebene Benzoylverbindung. Das  $\beta$ -Naphtholbenzoat krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen seideglänzenden Prismen, aus heissem Ligroïn in kugelligen Aggregaten; es schmilzt bei 106°.

### 621. L. Claisen: Ueber die Isoxazole.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Kgl. Technischen  
Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 28. November.)

Vor einigen Jahren<sup>1)</sup> habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass die  $\beta$ -Diketone R . CO . CH<sub>2</sub> . CO . R sich gegen Hydroxylamin anders verhalten, als man nach der V. Meyer'schen Regel erwarten sollte. Während letztere die unter Austritt eines Moleküls Wasser erfolgende Bildung eines Monoxims R . C(NOH) . CH<sub>2</sub> . CO . R oder die unter Eliminirung zweier Moleküle Wasser sich vollziehende Bildung eines Dioxims R . C(NOH) . CH<sub>2</sub> . C(NOH) . R voraussehen lässt, findet in obenerwähntem Falle ein Zusammentritt von je einem Molekül Diketon mit einem Molekül Hydroxylamin unter Eliminirung zweier Wassermoleküle statt. Es lag nahe, diesen Vorgang mit der nach einer ähnlichen Gleichung erfolgenden Bildung der Phenylpyrazole aus den  $\beta$ -Diketonen in Zusammenhang zu bringen, sich die Ein-

<sup>1)</sup> Claisen und Lowmann, diese Berichte XXI, 1149; vergl. ferner Zedel, ibidem XXI, 2178 und Claisen u. Stock, XXIV, 130.