

**252. R. Stoermer: Ueber die Einwirkung von Chloraceton auf Natriumphenolate und eine Synthese von Cumaronderivaten.**

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 17. Mai.)

Vor Kurzem veröffentlichte C. Pomeranz<sup>1)</sup> eine Abhandlung über den Phenyläther des Glycolaldehyds, den Phenoxyacetaldehyd, und über das Phenoxyacetal, aus dem sich durch Condensation Cumaron nicht gewinnen liess. Seit einiger Zeit mit einer ähnlichen Arbeit über das Phenoxyaceton beschäftigt, möchte ich, wenn dieselbe auch noch nicht abgeschlossen ist, doch ganz kurz über die bisherigen Resultate, die die Synthese des homologen Methylcumarons erhoffen lassen, berichten, um mir ungestörtes Weiterarbeiten zu sichern. Man gewinnt das Phenoxyaceton,  $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , oder den Phenyläther des Acetonalkohols sehr leicht durch Einwirkung von reinem Monochloraceton auf ganz trocknes Natriumphenolat. Dies letztere stellt man am besten dar, indem man die für ein Molekül Chloraceton berechnete Menge Natrium in trocknes Phenol einträgt und die 3 bis 4fache Menge Phenol selbst als Verdünnungsmittel wählt, da Chloraceton mit freiem Phenol nicht reagirt. Jede Spur Wasser ist auszuschliessen, da durch gebildetes Natriumhydroxyd das Chloraceton verschmiert. Ist alles Natrium gelöst, so lässt man langsam das Chloraceton zufließen, und erwärmt zum Schluss, bis der Geruch nach letzterem verschwunden ist. Die Masse färbt sich braun, wird dünnflüssig und enthält das Chlornatrium fein vertheilt suspendirt. Man macht nun stark alkalisch und treibt im Dampfstrom das gebildete Phenoxyaceton (Phenacetol) über, das als wasserhelles Oel sich absetzt und das man mit Aether extrahirt. Ganz rein erhält man es aus der sehr schön krystallisirenden Bisulfätherverbindung durch verdünnte Natronlauge. Es siedet dann bei 229—230° (uncorr.) völlig unzersetzt und bildet ein farbloses, angenehm riechendes Oel.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}O_2$ .

Procente: C 72.00, H 6.60.

Gef. » » 71.50, 71.88, » 6.91, 6.71.

Das Hydrazon,  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ , erhält man leicht durch Zusammenbringen gleicher Moleküle der Componenten als zähe gelbe Masse, die bald fest und krystallinisch wird. Man erhält es aus Methylalkohol, dem einzigsten Krystallisationsmittel, durch öfteres Umkrystallisiren in blendend weissen, bläulich fluorescirenden Blättchen, die an der Luft sich sehr bald gelb und braun färben und dann zu einer rothen Schmiere zerfliessen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{16}N_2O$ .

Procente: N 11.55.

Gef. » » 11.66.

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 15, 739 u. ff.

Das Oxim konnte ich bisher nur als Oel erhalten.

Trägt man das Phenacetol in kleinen Portionen in 3—4 ccm gut (durch Kältemischung) gekühlte concentrirte Schwefelsäure ein, verdünnt nach wenigen Minuten die intensiv rothe dicke Lösung mit Wasser, neutralisirt mit Natronlauge und destillirt im Dampfströme, so geht ein gelbliches Oel über, das alle Eigenschaften des schon von Hantzsch<sup>1)</sup> beschriebenen Methylcumarons zeigt. Es riecht ähnlich stark wie Naphtalin, doch angenehmer, reagirt nicht mehr mit Phenylhydrazin, enthält also keinen Ketonsauerstoff mehr, wird von Schwefelsäure in eine amorphe Masse verwandelt, addirt glatt Brom und siedet bei 190—191°, welcher Unterschied (Hantzsch 188—189°) wohl durch die geringe Menge, die mir augenblicklich zur Verfügung stand, erklärlich ist. Die Condensation wird voraussichtlich noch leichter vor sich gehen, wenn die Parastellung zur Hydroxylgruppe besetzt ist. Das Chloraceton zeigt natürlich die gleiche Reaction mit anderen Natriumphenolaten, nur sind die Ausbeuten wechselnd. So stellte Hr. stud. Hermes das *p*-Kresoxylaceton als eine bei etwa 240° siedende Flüssigkeit und Hr. stud. Schreckenberger das bei 85° schmelzende feste  $\beta$ -Naphtoxylaceton dar, von denen das letztere ein relativ beständiges, bei 154° schmelzendes Hydrazon liefert.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Rostock, den 16. Mai 1895.

### 253. Victor Meyer: Ueber die Esterbildung aromatischer Säuren.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Das vor einiger Zeit von mir aufgefundene und bisher in 4 Abhandlungen behandelte<sup>2)</sup> Gesetz über die Esterbildung aromatischer Säuren hat mich veranlasst, eine stereochemische Hypothese über die Ursachen der eigenthümlichen Erscheinung aufzustellen, welche in der zweiten Abhandlung<sup>3)</sup> formulirt und bereits durch einige Experimente zu begründen versucht worden ist.

Ich habe seither eine Reihe von Untersuchungen zur weiteren Prüfung dieser Hypothese angestellt, über welche im Folgenden berichtet werden soll.

Der Mittheilung dieser Versuche möchte ich einige Bemerkungen vorausschicken.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 1294.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 510; 1580; 3146 und 28, 182.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1586.