

1-Methyl-4-Isopropylphenyl-Acetylen,
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$,

bildet sich in reichlicher Menge aus dem betreffenden Dichlorstyrol. Es ist ein hellgelbes Oel und siedet bei 50 mm Druck zwischen 128—130°. Spec. Gew. 0.8882 bei 17°.

0.2563 g Subst.: 0.8552 g CO_2 , 0.2099 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$. Ber. C 91.1, H 8.9.

Gef. » 91.0, » 9.1.

Die Natriumsalze der angegebenen Acetylene bilden sich beim Eintragen von metallischem Natrium in eine ätherische Lösung der Acetylene. Es sind leicht zersetzliche Substanzen; sie zersetzen sich schon beim Reiben auf Thonscheiben. Wasser zerlegt diese Salze in Natriumhydroxyd und die betreffenden Acetylene.

Sowohl alle Chloracetylene, als auch die reinen Acetylene riechen nach ätherischen Oelen.

Diese Reactionen haben wir noch auf verschiedene Halogenketone¹⁾, z. B. $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$, wie auf Naphtylchlorketone ausgedehnt und werden in Kürze hierüber berichten.

Rostock, den 14. November 1900.

539. Franz Kunckell und K. Eras: Ueber einige Methoxyl-Chlorstyrole.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 15. November.)

F. Kunckell und Friedrich Johannssen²⁾ theilten vor einigen Jahren die Darstellung des Chloracetylanisols und des Dichloracetylanisols mit.

Wir haben auf beide Verbindungen Phosphorpentachlorid einwirken lassen und erhielten so folgende Chlorstyrole.

p-Methoxyl- α - β -Dichlorstyrol, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{Cl})$ _{1. 4.}

10 g Chloracetylanisol erhitzen wir mit der berechneten Menge (10 g) Phosphorpentachlorid 2½ Stunden lang auf dem Wasserbad.

¹⁾ Hr. cand. chem. Hildebrandt erhielt aus dem von Victor Meyer dargestellten Di-Chloracetyl-Mesitylen, $(\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO})_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3$, das Bisdichloräthyl-Mesitylen, $(\text{CHCl} : \text{CCl})_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3$, als dickes, unter 14 mm Druck bei 200—210° siedendes Oel. Spec. Gew. 1.350 bei 18°. Kunckell.

²⁾ Diese Berichte 30, 1715.

Ueberschüssiges Phosphorpentachlorid darf nicht zugefügt werden, weil sonst leicht das Phosphorchlorid chlorirend auf den aromatischen Rest einwirkt. Nach dem Erkalten der Reaktionsmasse wurde diese in Wasser gegeben und mit Aether ausgeschüttelt. Darauf wurde der Aether verdunstet und die zurückbleibende ölige Masse im Vacuum destillirt. Bei 12 mm Druck und 155° ging das *p*-Methoxyl- α , β -Dichlorstyrol als farblose Flüssigkeit über, die beim Erkalten erstarrte. Specificisches Gewicht 1.291 bei 18°. Unter gewöhnlichem Druck siedet das Styrol bei 268°, kleine Mengen zersetzen sich bei dieser Destillation.

0.4012 g Sbst.: 0.5699 g AgCl. — 0.2870 g Sbst.: 0.5530 g CO₂
0.1001 g H₂O.

C₉H₈OCl₂. Ber. Cl 34.98, C 53.2, H 3.8.

Gef. » 35.10, » 52.5, » 3.8.

Bis-Dichloräthylen-Anisol, (CHCl:CCl)₂C₆H₃.OCH₃.

Dieses zwei Dichloräthylenreste enthaltende Anisolderivat erhielten wir durch dreistündiges Erhitzen auf freier Flamme von Di-Chloracetyl-Anisol mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid. Die mit Eiswasser zersetzte Masse wurde ebenfalls mit Aether extrahirt. Nachdem der Aether verjagt war, destillirte im Vacuum bei 17 mm Druck zwischen 160 – 170° eine schwach gelbliche Flüssigkeit über. Specificisches Gewicht 1.460 bei 21°.

0.2820 g Sbst.: 0.5373 g AgCl. — 0.1846 g Sbst.: 0.2988 g CO₂, 0.0535 g H₂O.

C₁₁H₈OCl₄. Ber. Cl 47.6, C 44.3, H 2.7.

Gef. » 47.1, » 44.1, » 3.2.

Während die Halogenatome in den bisher bekannten Dichlorstyrolen leicht durch Kochen mit alkoholischem Kali zum Theil als Salzsäure abgespalten werden können, gelingt diese Reaction bei obigen Methoxylstyrolen nur im geschlossenen Rohr. Metallisches Natrium entzieht bei gewöhnlicher Temperatur, ebenso bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad, diesen Styrolen die Halogenatome nicht. Letztgenannte Reaction vollzieht sich bei den Methyl-, Aethyl- u. s. w. -Dichlorstyrolen leicht unter Bildung von Acetylderivaten. In den Methoxyl- α - β -Dichlorstyrolen sitzen die Chloratome aussergewöhnlich fest.

Es ist uns gelungen, durch Erhitzen obiger Methoxyl-Dichlorstyrole mit alkoholischem Kali im Schiessrohr auf 120° halogenärmere Verbindungen zu erhalten, deren Untersuchung noch nicht beendet ist.

Die Reaction ist auf die Homologen des Anisols ausgedehnt.

Rostock, den 14. November 1900.