

*Hexadecenylmesitylen* siedet bei 260° unter 23 mm Druck und schmilzt bei 28.5—29°. Geschmolzen und langsam abgekühlt, erstarrt es zu langen Nadeln. Es zeigt einen schwachen, angenehmen Geruch. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 200° liefert es *kein Mesitylen*. Ein Nitrosochlorid konnte ebenfalls nicht erhalten werden.

0.1099 g Sbst.: 0.3542 g CO<sub>2</sub>, 0.1222 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>42</sub>. Ber. C 87.72, H 12.28.

Gef. » 87.79, » 12.35.

0.0952 g Sbst. in 30.0394 g Eisessig: 0.0360 Erniedrigung.

C<sub>25</sub>H<sub>42</sub>. Ber. M 342. Gef. M 344.

Die Molekulargewichtsbestimmung, welche viele Monate nach der Darstellung des Styrols ausgeführt wurde, beweist die gering Neigung desselben zur Polymerisation.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

### 361. August Klages: Synthese ungesättigter Phenoläther.

(Eingegangen am 26. Mai 1902; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Die bei der Darstellung der Aethylenbenzole gewonnenen Erfahrungen<sup>1)</sup> lassen sich ohne Weiteres auf die Gruppe der Phenoläther übertragen. Es entstehen Substanzen, die theils in nahen Beziehungen zu den in ätherischen Oelen vorkommenden, ungesättigten Phenoläthern stehen, theils mit diesen identisch sind.

#### Anethol [1-Propen(1<sup>1</sup>)-yl-4-Methoxy-Benzol].

Das als Ausgangsmaterial dienende *Propionylanisol* ist von Gattermann<sup>2)</sup> dargestellt worden, welcher es, neben Dianisylpropylen, bei der Einwirkung von Propionylchlorid auf Anisol erhielt. Die Bildung der in grosser Menge auftretenden Propylenverbindung lässt sich vermeiden, wenn man die Reaction unter Einhaltung folgender Versuchsbedingungen ausführt:

80 g Propionylchlorid werden in 200 g Petroläther gelöst und die Mischung auf —5° abgekühlt. Alsdann werden 80 g Aluminiumchlorid hinzugefügt und 60 g Anisol in kleinen Portionen unter fortwährendem Schütteln eingetragen. Nach Beendigung der äusserst lebhaften Reaction wird die Eiskühlung entfernt und das Reaktionsgemisch bis zur Verarbeitung noch fünf Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Ist die Reaction richtig durchgeführt, so hat sich das Aluminiumchlorid in ein gelbbraunes, schweres Oel verwan-

<sup>1)</sup> Siehe die vorhergehende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **22**, 1129 [1889].

delt, das mit einer farblosen Petrolätherschicht bedeckt ist. Das Reactionsproduct wird nun mit Eis zersetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird wiederholt mit Salzsäure kräftig durchgeschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und mit Glaubersalz getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers destillirte das rückständige Oel im Vacuum bei 14 mm Druck von 145—148°. Das ganz reine Keton siedet bei 148° (14 mm Druck) und erstarrt beim Abkühlen zu farblosen Krystallen. Die Ausbeute betrug 55 g.

*1-Propylol(1<sup>1</sup>)-4-methoxybenzol*,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , wurde durch Reduction des Ketons mit Natrium und Alkohol gewonnen. Sdp. 141—142° bei 16 mm Druck, spec. Gewicht 1.042 bei 17°. Farbloses, dickflüssiges Oel, in Wasser etwas löslich, von süßlichem, anisartigem Geschmack. Ausbeute 60 pCt.

0.1842 g Sbst.: 0.503 g  $\text{CO}_2$ , 0.1336 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Ber. C 74.16, H 7.86.

Gef. » 74.47, » 7.86.

Das *Phenylurethan des Carbinols* scheidet sich beim Zusammenbringen molekularer Mengen Phenylisocyanat und Carbinol in Ligroïn-Lösung nach mehrtägigem Stehen aus. Derbe Tafeln aus einem Gemisch von Alkohol und Ligroïn. Schmp. 74°.

0.2095 g Sbst.: 8.9 ccm N (26°, 758 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ . Ber. N 4.93. Gef. N 4.7.

Das *Acetat des Carbinols* bildet sich beim Kochen desselben mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid. Sdp. 156° bei 20 mm Druck. Spec. Gewicht 1.005 bei 16°.

0.239 g Sbst.: 0.5325 g  $\text{CO}_2$ , 0.1727 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Ber. C 69.23, H 7.69.

Gef. » 69.01, » 8.03.

Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali tritt intensiver Anisgeruch auf.

Das Acetat wurde 10 Stunden mit Pyridin gekocht, die erkaltete Lösung in verdünnte Säure gegossen und das entstandene *Anethol* durch Ausäthern gewonnen. Es wurde zunächst im Vacuum und dann bei gewöhnlichem Druck destillirt. Es zeigte den Geruch, den Siedepunkt und Schmelzpunkt der natürlichen Verbindung. Charakterisirt wurde es durch das von Tönnis beschriebene Diisonitrosoanethol vom Schmp. 97° und durch das besonders zum Nachweis geeignete *Nitrosochlorid*, das sich leicht erhalten lässt, wenn man Anethol in Aethylnitrit löst und zu der auf 0° abgekühlten Lösung einige Tropfen Acetylchlorid fügt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Additionsproduct in farblosen Krystallen aus, die, abgesogen und mit Aether gewaschen, den Schmp. 117° zeigen. Durch Einleiten von Nitrosyl-

chlorid in Anethol ist von Tilden<sup>1)</sup> ein Nitrosochlorid vom Schmp. 127° erhalten worden.

Anäthol [1-Propen(1<sup>1</sup>)-yl-4-Aethoxy-Benzol],  
 $C_2H_5O.C_6H_4.CH:CH.CH_3$ .

Unter den beim Propionylanisol ermittelten Versuchsbedingungen gelingt es leicht, das bisher schwer zu erhaltende *Propionylphenetol* darzustellen. Aus 25 g Phenetol wurden 23 g des Ketons gewonnen, das am besten durch Destillation im Vacuum gereinigt wird. Sdp. 153—154° bei 13 mm Druck; erstarrt beim Abkühlen. Bei der Reaction darf die Temperatur nicht höher als + 5° steigen, und das Reactions-gemisch ist sofort zu verarbeiten, sobald die Salzsäureentwicklung nachlässt.

*1-Propylol(1<sup>1</sup>)-4-Aethoxybenzol*,  $C_6H_4(OC_2H_5).CH(OH).CH_2.CH_3$ , entsteht aus dem Keton in guter Ausbeute. Sdp. 144.5—145.5° bei 10 mm, 150° bei 15 mm Druck. Spec. Gewicht 1.0222 bei  $\frac{22^0}{4^0}$ . Farbloses, zähflüssiges Oel, in Wasser etwas löslich von süßlich brennendem Geschmack.

0.244 g Sbst.: 0.658 g CO<sub>2</sub>, 0.194 g H<sub>2</sub>O.

$C_{11}H_{16}O_2$ . Ber. C 73.33, H 8.88.  
 Gef. » 73.21, » 8.83.

Das *Phenylurethan des Carbinols* bildet sich leicht aus den Componenten nach kurzem Stehen der Ligoilnölösung. Es bildet feine, verfilzte Nadeln, die bei 82° schmelzen.

0.2385 g Sbst.: 9.6 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{18}H_{21}O_3N$ . Ber. N 4.69. Gef. N 4.58.

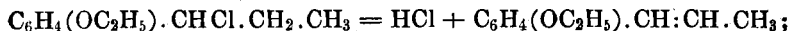
Das *Acetat des Carbinols* wurde durch Kochen des Carbinols mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat bereitet. Die Lösung wurde nach dem Erkalten in Wasser gegossen, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Soda gewaschen und getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde der Rückstand im Vacuum destillirt. Fraction I. Sdp. 130—140° bei 15 mm Druck. Farbloses, dünnflüssiges Oel, das alsbald zu weissen Krystallen erstarrte, die sich später als *Anäthol* erwiesen. Fraction II (Hauptfraction) Sdp. 161° bei 17 mm Druck, ist der erwartete *Essigester*, eine wasserhelle, fast geruchlose Flüssigkeit.

0.2014 g Sbst.: 0.5195 g CO<sub>2</sub>, 0.1419 g H<sub>2</sub>O.

$C_{13}H_{18}O_2$ . Ber. C 70.25, H 8.12.  
 Gef. » 70.36, » 7.99.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 169 [1879]. — Soc. 65, 330.

Aehnlich wie das Acetat, das sich bei der Destillation unter Essigsäureabspaltung theilweise zersetzt, verhält sich auch das durch Salzsäuregas bei 0° dargestellte *Chlorid des Carbinols*. Destillirt man dasselbe im Vacuum, so liefert es unter Salzsäureentwicklung Anäthol:



der Rest verharzt.

Bei der Analyse zeigte das Chlorid einen viel zu niederen Chlorgehalt; noch unbeständiger scheint das Jodid des Carbinols zu sein, das beim Versetzen des Carbinols mit Eisessig-Jodwasserstoff und Eingiessen in Eiswasser als schweres Oel zu Boden fällt. Es enthielt viel zu wenig Jod.

Das *Anäthol* wurde aus dem Essigestr des Carbinols durch Kochen mit Pyridin dargestellt. Es siedet unter 18 mm Druck bei 134—136°, unter gewöhnlichem Druck bei 242° und erstarrt beim Abkühlen. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen, besitzt anisartigen Geruch und Geschmack und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

0.1231 g Sbst.: 0.366 g CO<sub>2</sub>, 0.0963 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 81.45, H 8.66.

Gef. » 81.01, » 8.76.

Das *Nitrosochlorid*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O, NO.Cl, wird mit Aethylnitrit und einigen Tropfen Acetylchlorid bei 0° dargestellt. Es scheidet sich in farblosen, glänzenden Krystallen aus, die mit Aether ausgewaschen wurden. Schmp. 115.5°. In Alkohol, Eisessig und Aether ist es unlöslich.

0.1522 g Sbst.: 8.6 ccm N (25°, 757 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. N 6.17. Gef. N 6.25.

Die Synthese des

#### Propenyl-isobutoxybenzols

wurde von dem entsprechenden Keton, dem *1-Propylylon(1<sup>1</sup>)-4-isobutoxybenzol*, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, aus in Angriff genommen. Der Phenolisobutyläther wurde nach der Vorschrift von Bamberger hergestellt, das Keton wie folgt bereitet:

100 g Aluminiumchlorid wurden stark abgekühlt, mit einer Lösung von 70 g Propionylchlorid in 150 g Petroläther überschichtet und allmählich 70 g des Phenoläthers eingetragen. Sobald die Reaction fast beendet ist und die Entwicklung der Salzsäuredämpfe nachgelassen hat, wird das Reactionsproduct auf Eis gegossen und verarbeitet. Das Keton siedet bei 172—174° unter 14 mm Druck und erstarrt zu einer festen Krystallmasse. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Tafeln vom Schmp. 52°.

0.1988 g Sbst.: 0.5543 g CO<sub>2</sub>, 0.1537 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.68, H 8.75.  
 Gef. » 75.65, » 8.61.

*Oxim des Ketons*: 2 g des Ketons wurden in 20 ccm Alkohol gelöst, mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 2 g wasserfreier Soda einige Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser und verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht und aus der alkalischen, klaren Lösung das Oxim durch Kohlensäure gefällt. Es scheidet sich aus absolutem Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmp. 49° ab.

0.1936 g Sbst.: 10.9 ccm N (25°, 750 mm).  
 C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 6.35. Gef. N 6.2.

*1-Propylol(1<sup>1</sup>)-4-isobutoxybenzol*, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(OH).C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch und brennendem Geschmack. Sdp. 164—165° bei 14 mm Druck. Ausbeute etwa 80 pCt.

0.2339 g Sbst.: 0.6408 g CO<sub>2</sub>, 0.2027 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.06, H 9.63.  
 Gef. » 74.7, » 9.7.

Das *Phenylurethan des Carbinols* schmilzt bei 57°. Farblose Nadeln aus Alkohol.

0.2594 g Sbst.: 10.3 ccm N (24°, 753 mm).  
 C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 4.29. Gef. N 4.4.

Das Acetat des Carbinols, das grosse Neigung zeigt, Essigsäure abzuspalten, konnte bisher noch nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden.

*1-Buten(1<sup>1</sup>)-yl-4-äthoxybenzol*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CH.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

*Butyrylphenetol*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, entsteht in guter Ausbeute, wenn man die Friedel-Craft'sche Reaction mit den Componenten unter guter Kühlung vornimmt:

50 g Aluminiumchlorid wurden mit 200 g Petroläther überschichtet und das Gemisch auf —5° abgekühlt; darauf wurden 60 g Butyrylchlorid hinzugefügt, und alsdann das Phenetol langsam unter lebhaftem Schütteln eingetragen. Nach sechsständigem Stehen wurde das Product auf Eis gegossen und mit Wasser und Salzsäure wiederholt gewaschen. Das abgeschiedene Oel wurde mit Aether aufgenommen, getrocknet und im Vacuum destillirt. Das erhaltene Keton siedete bei 23 mm Druck von 173—174°, besitzt einen schwachen Geruch und erstarrt in der Kälte zu farblosen Krystallen.

0.1642 g Sbst.: 0.4505 g CO<sub>2</sub>, 0.1204 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.6, H 8.2.  
 Gef. » 75.82, » 8.14.

*1-Butylol(1<sup>1</sup>)-4-äthoxybenzol*,  $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ ,  
entsteht in einer Ausbeute von 60 pCt. bei der Reduction des Ketons mit  
Natrium und Alkohol. Sdp. 164—166° bei 23 mm Druck. Schmp.  
etwa 22°. Spec. Gewicht 1.003 bei 19°.

0.1562 g Subst.: 0.424 g  $CO_2$ , 0.131 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{18}O_2$ . Ber. C 74.22, H 9.27.

Gef. » 74.14, » 9.31.

In 20 g des Carbinols wurde ein Salzsäurestrom bei 0° ca. 10 Stdn.  
langsam eingeleitet. Der Alkohol verwandelte sich dabei unter Wasser-  
abspaltung in das entsprechende Chlorid, das von der wässrigen, salz-  
säurehaltigen Schicht abgehoben wurde; es wurde mit geglühter Pott-  
asche von überschüssiger Salzsäure befreit.

Das rohe Chlorid wurde mit 3 Theilen Pyridin sechs Stunden  
unter Rückfluss gekocht und dann das Pyridin durch Eingiessen in  
verdünnte Salzsäure entfernt. Das sich abscheidende Oel wurde aus-  
geäthert, wiederholt mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, dann  
mit Wasser gewaschen, gut getrocknet und destillirt. *Butenylphenetol*  
ist ein farbloses Oel von angenehm aromatischem Geruch. Sdp. 123  
—124° bei 12 mm Druck; spec. Gewicht 0.9452 bei 20°.

0.1640 g Subst.: 0.492 g  $CO_2$ , 0.135 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{16}O$ . Ber. C 81.8, H 9.09.

Gef. » 81.82, » 9.15.

Die Untersuchung wird fortgeführt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

### 362. Edgar Wedekind: Ueber das Verhalten von Chlor- und Fluor-Wasserstoff gegen Sulfomonopersäure.

(Eingegangen am 7. Juni 1902.)

Bei der Herstellung von Caro'schem Reagens durch Vermischen  
von käuflichem Wasserstoffsperoxyd, das wechselnde Mengen von  
Salzsäure enthält, bemerkt man zuweilen einen unverkennbaren Chlor-  
geruch; das Chlor kann nur durch Oxydation des vorhandenen Chlor-  
wasserstoffes entstanden sein. Thatsächlich kann man mit Hilfe des  
sog. trocknen Reagenses von Baeyer Salzsäure in der Kälte zu  
Chlor oxydiren; übergießt man z. B. frisch hergestelltes, festes Reagens  
mit rauchender Salzsäure, so tritt unter Selbsterwärmung lebhafte  
Gasentwicklung auf, und das Gefäß ist in kurzer Zeit von gelben  
Chlordämpfen erfüllt; ähnlich verhält sich concentrirte Bromwasser-  
stoffsäure unter Entbindung von Bromdämpfen.