

178. Franz Kunckell und K. Eras: Das *p*-Methoxyphenyl-acetylen und einige Derivate desselben.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 11. März 1903.)

Vor ungefähr zwei Jahren berichteten wir an dieser Stelle über einige Methoxy-Chlorstyrole¹⁾. Wie wir damals schon kurz mittheilten, sitzen die Halogenatome in diesen Methoxy-Chlorstyrolen viel fester als in den methylirten resp. äthylirten Dichlorstyrolen. Gotsch²⁾ und Koritzky³⁾ war es leicht gelungen, aus *p*-Methyl- α,β -Dichlorstyrol und dessen Homologen Acetylene und Chloracetylene zu erhalten. Es reagiren einige Dichlorstyrole, z. B. das *p*-Methyl- und das *p*-Aethyl-Dichlorstyrol, schon in der Kälte in ätherischer Lösung so heftig mit metallischem Natrium, dass anfangs die Reaction durch Abkühlen gemässigt werden muss. Nach unseren Untersuchungen bewirkt die Einführung von einem (oder mehreren?) elektronegativen Rest in den Kern des α,β -Dichlorstyrols das Festsitzen der beiden Halogenatome⁴⁾. Bei einem Versuch zur Darstellung des genannten Acetylen brachten wir in eine ätherische Lösung von 5 g *p*-Methoxy- α,β -Dichlorstyrol 4 g bandförmiges Natrium. Nach 12-stündigem Stehen war das Natrium nicht angegriffen, ebenso wenig half ein längeres Erhitzen am Rückflusskühler. Nur auf folgende Weise gelangten wir mit ziemlich guter Ausbeute zu dem *p*-Methoxyphenyl-acetylen, $\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$.

5 g *p*-Methoxy- α,β -Dichlorstyrol wurden in 10 ccm völlig wasserfreiem Aether gelöst und in einem Einschmelzrohr mit 5 g bandförmigem metallischem Natrium drei Tage auf 90° erhitzt. Die Flüssigkeit hatte sich dunkelroth gefärbt, und das Natrium war mit einer graubraunen Masse überzogen. Die braunrothe, ätherische Lösung wurde abgossen und der Rückstand (Natrium) öfters unter tüchtigem Schütteln mit Aether abgewaschen. Zur Zersetzung des Acetylennatrium-Salzes und zur Entfernung des Chlornatriums wurde die ätherische Lösung einige Male mit Wasser durchgeschüttelt und dann mit Chlorcalcium getrocknet. Nachdem der Aether vertrieben war, wurde der Rückstand im Vacuum destillirt. Bei 85—88° ging unter 11 mm Druck das *p*-Methoxyphenyl-acetylen als eine wasserhelle, angenehm riechende Flüssigkeit über. Spec. Gewicht 1.008 bei 17°.

1) Diese Berichte 33, 3264 [1900]. 2) Diese Berichte 33, 2656 [1900].

3) Diese Berichte 33, 3261 [1900].

4) Ueber die Reaction von *p*-Chlor- α,β -Dichlorstyrol mit metallischem Natrium werde ich später berichten. Kunckell.

0.0699 g Sbst.: 0.208 g CO₂, 0.0409 g H₂O. — 0.1163 g Sbst.: 0.3471 g CO₂, 0.0809 g H₂O.

C₉H₈O. Ber. C 81.6, H 6.1.

Gef. » 81.2, 81.4, » 6.5, 6.1.

Das *p*-Methoxyphenyl-acetylen riecht anisartig und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Da dieses Acetylen eine entständige :CH-Gruppe enthält, bildet es leicht Metallsalze.

Das Kupfersalz wurde dargestellt durch Fällen einer alkoholischen Lösung von *p*-Methoxyphenyl-acetylen mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung, die mit einem gleichen Volumen Alkohol versetzt war. Frisch gefällt, ist das Salz rein gelb. Nach längerem Aufbewahren färbt es sich braun.

0.1138 g Sbst.: 0.0468 g CuO.

C₉H₇O Cu. Ber. Cu 32.8. Gef. Cu 32.9.

Das Salz verpufft sowohl durch Schlag, als auch beim Erhitzen.

Das *p*-Methoxyphenyl-chlor-acetylen, CH₃O.C₆H₄.C:C.Cl, erhielten wir durch 12 stündiges Erhitzen von *p*-Methoxy- α , β -Dichlorstyrol mit 10-procentiger alkoholischer Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 180°. Die rothgefärbte Reactionsmasse wurde mit viel Wasser verdünnt und zum Verdunsten des Alkohols längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei schied sich ein dunkelbraunes Oel ab, das mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen der Lösung wurde der Aether vertrieben und der Rückstand, weil bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt siedend, im Vacuum destillirt. Bei 20 mm Druck und 133—138° ging das schwach gelb gefärbte Chloracetylen über. Spec. Gewicht 1.180 bei 17°.

0.1735 g Sbst.: 0.1531 g AgCl.

C₉H₇OCl. Ber. Cl 21.3. Gef. Cl 21.8.

Rostock, den 10. März 1903.

179. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Constitution der bei der Reduction von α -Oxo-diphenyl-butyrolacton entstehenden Säure

C₁₆H₁₄O₃.

(Eingegangen am 26. Februar 1903).

Wie früher gezeigt¹⁾, gehen die α -Oxolactone bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in Säuren über, welche sich von den Oxolactonen um den Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheiden und sich beim Kochen mit Salzsäure in isomere Säuren verwandeln lassen. In einigen Fällen wurden intermediär bei

¹⁾ Diese Berichte 31, 2224 [1898]; ebenda 35, 1935 [1902].