

in warmem Alkohol, wenig löslich in Aether und Benzol sind und bei 120° schmelzen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel

$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{O}_2 \\ (\text{CH}_3\text{O})_2 \end{matrix} > \text{C}_6\text{H} \cdot \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2$ ; sie giebt ein Additionsproduct mit Phenylisocyanat und ein Benzoylderivat, aber es ist noch nicht geglückt, diese beiden Verbindungen in geeigneter Weise zu reinigen, weil die Erstere ein Syrup ist, der langsam erhärtet, und die Zweite noch gemischt mit dem Monobenzoylderivat ist. Mit Mercuriacetat entsteht eine Verbindung, die in weissen Blättchen krystallisirt, welche unlöslich in Wasser sind, bei 174° unter Zersetzung schmelzen, nachdem sie bei 160° weich zu werden beginnen, und die in ihrer Zusammensetzung der Formel  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{O}_2 \\ (\text{CH}_3\text{O})_2 \end{matrix} > \text{C}_6 \begin{matrix} \text{HgC}_2\text{H}_3\text{O}_2, \text{HgC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2 \end{matrix}$ , entsprechen.

Wir gedenken, im nächsten Studienjahre diese Untersuchungen fortzusetzen und sie auf das Asaron, auf andere Terpene, wie Limonen und Phellandren, auszudehnen. Bei Versuchen mit einigen Alkaloiden, wie Strychnin, Chinin, wurde ebenfalls Reduction von Mercuriacetat zu Mercuroacetat und zu freiem Quecksilber beobachtet. Das sich hiermit eröffnende Arbeitsfeld wollen wir allmählich bearbeiten.

Rom. Chem.-pharmaceut. Univ.-Inst.

### 596. August Klages: Ueber die Reduction ungesättigter Phenoläther durch Natrium und Alkohol.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. October 1903.)

Die wenigen Beobachtungen über die Reduction ungesättigter Reste in Phenoläthern beschränken sich ausschliesslich auf das Verhalten der Allylgruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$  und der Propenylgruppe  $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ . Es sind das Reste, die sich öfter in Producten finden, die als Bestandtheile ätherischer Oele auftreten.

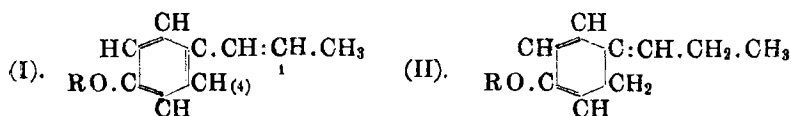
Ciamician und Silber<sup>1)</sup> haben festgestellt, dass Isoengenolmethyläther, Isoapiol und Isosafrol mit Natrium und Alkohol Dihydroproducte liefern, während Eugenolmethyläther, Apiol und Safrol nicht reducirt werden. Später hat Klages<sup>2)</sup> ähnliche Beobachtungen beim Anethol und Asaron gemacht und nachgewiesen, dass Dihydroanethol und Dihydroasaron als *n*-propylirte Phenoläther aufzufassen sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1162, 1165, 2285 [1890].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 1440 [1899].

Durch das Verhalten gegen Natrium und Alkohol sind der Allylrest und der Propenylrest so scharf unterschieden, dass man die Reaction, neben dem von Eykman<sup>1)</sup> studirten, sehr interessanten, optischen Verhalten, zur Constitutionsermittlung benutzen kann.

Semmler<sup>2)</sup> hat neulich die Ansicht ausgesprochen, dass die Fähigkeit propenylirter Phenoläther (I), Wasserstoff aufzunehmen<sup>3)</sup>, durch die Lage der Doppelbindung bedingt sei, die im Gegensatz zur Allylgruppe sich benachbart zum Benzolkern, in der Stellung  $\Delta^1$ , befinde. Diese Doppelbindung in  $\Delta^1$  bilde mit einer Doppelbindung des Benzolkerns im Sinne der Thiele'schen Anschauungen ein System conjugirter Bindungen und werde



unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in 1.4 nach den für solche Systeme geltenden Bedingungen, zu einem Dihydrobenzol-derivate (II) reducirt, das sich spontan in ein Benzol umlagert.

Semmler verwendet diesen Schluss, um das Verhalten des Limonens und Terpinolens gegen Natrium und Alkohol zu erklären. Beide Kohlenwasserstoffe enthalten zwei nicht benachbarte Doppelbindungen in der Stellung  $\Delta^{1.8(9)}$  und  $\Delta^{1.4(9)}$ , gehören nicht zur Kategorie conjugirter Systeme und sind daher auch nicht reducirtbar.

So sympathisch mir die Ansicht Semmler's ist, so kann ich mich derselben doch auf Grund des mir vorliegenden experimentellen Materials nur mit Vorbehalt anschliessen. Es ist eine offene Frage ob eine intacte, d. h. eine von den drei den Benzolcharakter bedingenden Doppelbindungen, im Stande ist, mit einer echten Aethylenbindung zu einem conjugirten System zusammenzutreten, und ob dieses

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 862 [1890].      <sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 1034 [1903].

<sup>3)</sup> Hr. Semmler schreibt mit Bezug auf diese Eigenschaft der Phenoläther: »Diese scheinbar fast einzig dastehende Reductionserscheinung einer doppelten Bindung, ohne dass eine Aldehyd- resp. Keto- oder Carboxyl-Gruppe benachbart steht, lässt sich aber leicht erklären, wenn man . . .« Ich beehre mich darauf hinzuweisen, dass ich in meiner II. Mittheilung: »Zur Kenntniss der Styrole« (diese Berichte 35, 2633 [1902]) eine ganze Reihe Kohlenwasserstoffen beschrieben habe, die sämmtlich in  $\Delta^1$  Wasserstoff aufnehmen. In meiner III. Mittheilung (diese Berichte 35, 3506 [1902]) habe ich diese Zahl vervollständigt, und neuerdings begonnen, die Reaction zur Synthese von Benzolen systematisch zu verwerthen (diese Berichte 36, 1628, mit R. Keil, diese Berichte 36, 1632 [1903]).

den für solche echten Systeme festgestellten Gesetzen gehorcht<sup>1)</sup>. Abgesehen von dieser Frage, die praktisch noch zu prüfen wäre, habe ich bei meinen Untersuchungen gefunden, dass die Reduction ungesättigter Seitenketten in Benzolderivaten nicht allein von der Stellung der Doppelbindung in  $\Delta^1$  abhängt, sondern wesentlich mit bedingt wird durch die Natur der in der ungesättigten Seitenkette und der im Benzolkern selbst vorhandenen Radicale oder Reste. So ist beispielsweise die Gruppe

$\cdot\text{C}:\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  wie sie im Terpinolen vorkommt, obwohl sie die Doppelbindung in  $\Delta^1$  enthält, weder in Phenoläthern noch in Styrolen reducirbar; die Gruppe des Limonens,  $\cdot\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ , ist bei den Styrolen leicht zur Isopropylgruppe, bei den Phenoläthern dagegen nur schwer zu reduciren. Die Gruppen  $\cdot\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_3$  und  $\cdot\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$  nehmen

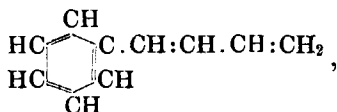


bei den Styrolen Wasserstoff unter Bildung der *sec.*-Butyl- und Amyl-Gruppe auf, während diese Reste in Phenoläthern bei der Reduction kaum verändert werden. Dagegen werden die Vinylgruppe und die Propenylgruppe sowohl in Styrolen als Phenoläthern glatt reducirt. Ich halte es daher nach meinen Erfahrungen nicht für angezeigt, aus dem Verhalten der ungesättigten Phenoläther Schlüsse auf die Reducionsfähigkeit anderer Systeme zu ziehen, denn es schliessen sich die ungesättigten Phenoläther nicht einmal vollständig den ihnen constitutionell nahe stehenden, ungesättigten Benzolkohlenwasserstoffen an. Dass aber die Anwesenheit einer Benzoldoppelbindung in bestimmter Stellung für die Reduction von Alkylenen thatsächlich erforderlich ist, zeigen die fetten Aethylene<sup>2)</sup>, die anscheinend durch Natrium und Alkohol nicht reducirbar sind. Sie werden reducirbar, sobald an eines der die Aethylenbindung tragenden Kohlenstoffatome  $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2:\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}.\text{CH}_2 \dots$  ein Benzolkern tritt. Tritt der Benzolkern an ein anderes Kohlenstoffatom, befindet sich also mit anderen Worten die Aethylenbindung zum

<sup>1)</sup> Bisher sind auch bei der Addition von Brom, die analog der des Wasserstoffs verläuft, keine Derivate bekannt geworden, welche die der Doppelbindung entsprechenden Bromatome anders als in der Seitenkette enthielten.

<sup>2)</sup> In der Literatur finden sich darüber keine Angaben; es spricht aber das Verhalten des Hexadekylens, das ich geprüft habe, dafür. Der Kohlenwasserstoff (Schmp.  $4^0$ ,  $n_D = 1.4420$  bei  $19^0$ ) wurde durch Natrium und Alkohol nicht verändert (gef. Schmp.  $4^0$ ,  $n_D = 1.4413$ ). Hexadekan schmilzt bei  $19-20^0$ .

Benzolkern nicht in der Stellung  $\Delta^1$ , so bleibt die Reduction aus. Interessant für die ganze Frage ist das Verhalten von Aethylenbenzolen mit zwei Doppelbindungen<sup>1)</sup> in der Stellung  $\Delta^1$  und  $\Delta^3$ ,



da  $\Delta^1$  sowohl mit einer Bindung des Benzolkerns als auch mit  $\Delta^3$  conjugirt sein kann. Ich hoffe, über diese Versuche, welche ich mit Hrn. Lauk fortsetze, bald berichten zu können.

Der nachfolgende experimentelle Theil behandelt die Reduction der Vinylphenoläther. Sie sind ausnahmslos zu Aethern der Aethylphenole reducirt. Die Anzahl der verätherten Hydroxylgruppen, ihre Stellung zur Vinylgruppe, die Art des verätherten Restes ist dabei ohne Einfluss auf den Verlauf der Reduction. Die Vinylphenoläther zeigen eine um zwei ganze Zahlen höhere Molekularrefraction, als sich nach den Brühl-Conradi'schen Zahlen berechnen lässt. Eykman hat die gleiche Erscheinung bei den Propenylphenoläthern constatirt, worauf ich bereits hingewiesen habe. Dass diese Eigenschaft eine Function der dem Benzolkern benachbarten Doppelbindung sei, hat Eykman vermuthet. Experimentell wird der Beweis für seine Ansicht durch das Verhalten der Vinylphenoläther erbracht.

### Experimenteller Theil.

#### A. Eppelsheim: Ueber die Darstellung von Vinylphenoläthern und ihre Reduction zu Derivaten der Aethylphenole.

Vinylphenoläther lassen sich nach der Perkin'schen Reaction aus den Aethern der Oxyaldehyde nur schwer gewinnen, da sie eine ausgesprochene Neigung zur Polymerisation zeigen<sup>2)</sup>. Sie wurden daher aus Carbinolen der Phenoläther gewonnen, nach einem Ver-

<sup>1)</sup> A. Klages, diese Berichte **35**, 2649 [1902].

<sup>2)</sup> Polymerisation der Vinylphenoläther tritt beim Erhitzen auf Temperaturen ein, die oft noch unter dem Siedepunkte der Substanzen bei gewöhnlichem Druck liegen (Siedepunkt schätzungsweise berechnet aus dem Siedepunkt der Substanz im Vacuum). Im Dunkeln halten sich die Vinylphenoläther oft lange Zeit unverändert. Bringt man sie in strahlendes Sonnenlicht, so verwandeln sich diese dünnflüssigen Oele oft in wenigen Tagen in eine durchsichtige, spröde Masse von starkem Lichtbrechungsvermögen. Ich habe dies selbst beim *m*-Vinylanisol beobachtet und kann daher den

fahren, das s. Z. von Klages und Fanto ausgearbeitet wurde. Die Carbinole wurden entweder durch Reduction der Phenolätherketone oder nach der Grignard'schen Reaction aus den Aethern der Oxyaldehyde und Magnesiumjodmethyl dargestellt.

*o*-Vinylanisol,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$ .

*1-Aethylol-(1')-2-Methoxybenzol*,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , entsteht in guter Ausbeute bei der Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf Salicylaldehydmethyläther. Man arbeitet in der Kälte mit einem Ueberschuss von Magnesiumjodmethyl, zersetzt mit Eis und verdünnter Essigsäure, schüttelt die ätherische Lösung mit Bisulfit durch und destillirt nach dem Verdunsten des Aethers den Rückstand im Vacuum. Das Carbinol siedet bei  $119-120^\circ$  unter 11 mm Druck, Thermometer im Dampf. Es ist eine farblose, viscose Flüssigkeit, etwas in Wasser löslich, von süßlich brennendem Geschmack. Ausbeute 80 pCt.

0.2312 g Sbst.: 0.6032 g  $\text{CO}_2$ , 0.1590 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Ber. C 71.05, H 7.89.

Gef. » 71.15, » 7.65.

$d_4^{14.7} = 1.0862$  } M.-R. ber. 43.44.

$n_D = 1.5379$  } » gef. 43.77.

Das *Phenylurethan* krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln. Schmp.  $106^\circ$ .

0.1734 g Sbst.: 0.451 g  $\text{CO}_2$ , 0.1052 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1879 g Sbst.: 9.2 ccm N ( $24^\circ$ , 743 mm).

Angaben anderer Autoren\*), die über diese eigenartige Einwirkung des Lichtes berichtet haben, nur beipflichten. Etwa 3 g *m*-Vinylanisol polymerisirten sich bei intensiver Bestrahlung und einer Temperatur von  $39^\circ$  im Verlauf eines einzigen Tages zu einem spröden Harze, das sich durch Zerschlagen vom Glase trennen liess. Schwerer polymerisirte sich *o*-Vinylanisol, während *p*-Vinylanisol weit beständiger war. Kleine, durch die Analyse nicht nachweisbare Verunreinigungen können auch hierbei eine Rolle spielen. Blyth und Hofmann berichten, dass zur Umwandlung des Styrols,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$ , in festes »Metastyrol« eine Bestrahlung von 3 Wochen erforderlich sei. Beim Vinylpseudocumol genügte übrigens, wie ich mich überzeugt habe, ein achttägiges Stehen im Sonnenlicht, um der Substanz (6 g) eine balsamähnliche Consistenz zu geben. Nach drei Wochen hatte sich der Balsam in ein sprödes, stark lichtbrechendes Harz verwandelt, dessen Begrenzungszone sich kaum von der des Glases unterscheiden liess. Das feste Styrol konnte nur durch Zerschlagen des Glases abgetrennt werden. A. Klages.

\*) Blyth und Hofmann, Ann d. Chem. 53, 291.

\*\*\*) Lemoine, Compt. rend. 125, 130; Chem. Centralbl. 1897, II, 1024.

\*\*\*\*) C. M. van Marle und B. Tollens, diese Berichte 36, 1355 [1903].

$C_{16}H_{17}O_3N$ . Ber. C 70.86, H 6.27, N 5.17.

Gef. » 70.9, » 6.7, » 5.36.

Beckmann'sche Mischung führt das Carbinol in *o*-Methoxyacetophenon,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ , über.

Zu einer Lösung von 30 g Kaliumbichromat in 150 g Wasser werden 25 g concentrirte Schwefelsäure gesetzt und bei einer Temperatur von 30° 15 g des Carbinols eingetragen. Es entsteht eine tiefdunkelbraune Färbung, die Temperatur steigt bis gegen 55° (Kühlung), und das Keton scheidet sich als dünnflüssiges, etwas gelblich gefärbtes Oel ab. Es wurde mit Aether aufgenommen, mit etwas Natronlauge gewaschen und im Vacuum destillirt. Sdp. 120—121° (i. D.) bei 13 mm, 239° bei 757 mm Druck.

0.2234 g Sbst.: 0.5902 g  $CO_2$ , 0.1348 g  $H_2O$ .

$C_9H_{10}O_2$ . Ber. C 72.00, H 6.67.

Gef. » 72.05, » 6.7.

Das Oxim des *o*-Methoxyacetophenons, das leicht ölig ausfällt, lässt sich nach folgendem Recept krystallisirt erhalten: Zu einer wässrigen Lösung von 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1 g Soda werden 2 g des Ketons und soviel Alkohol gesetzt, dass klare Lösung eintritt. Das nach einigen Stunden ölig ausfallende Oxim wird mit concentrirter Natronlauge versetzt, worauf sich das Natriumsalz des Oxims krystallinisch abscheidet. Das Salz wird abgepresst, mit Wasser in Lösung gebracht, die alkalische Lösung ausgeäthert und schliesslich angesäuert. Aus ihr lässt sich das Oxim durch Aether extrahiren. Es bildet farblose Nadeln vom Schmp. 83°, die sich nach einiger Zeit gelblich färben.

0.2716 g Sbst.: 20.4 ccm N (24°, 746 mm).

$C_9H_{11}NO_2$ . Ber. N 8.48. Gef. N 8.26.

Das Phenylhydrazon<sup>1)</sup> zeichnet sich durch gute Eigenschaften aus. Es entsteht in der Kälte leicht in alkoholisch-wässriger Lösung. Derbe, glänzende, farblose Tafeln aus Alkohol. Schmp. 114°.

0.1204 g Sbst.: 10.7 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{15}H_{11}ON_2$ . Ber. N 11.66. Gef. N 11.71.

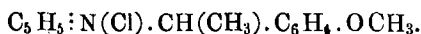
Das Semicarbazon des *o*-Methoxyacetophenons eignet sich ebenfalls zum Nachweis des Ketons. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 180—182°. Man erhält es leicht, wenn man eine nach Thiele bereitete Lösung von freiem Semicarbazid mit einer alkoholischen Lösung des Ketons 24 Stunden stehen lässt. Von den anorganischen Salzen trennt man es durch Eingiessen in Wasser.

<sup>1)</sup> Vergl. Y. Tahara, diese Berichte 25, 1308. Phenylhydrazon in essigsaurer Lösung dargestellt, wenig beständig, Schmp. 86°; wurde nicht analysirt.

0.1502 g Sbst.: 0.3178 g CO<sub>2</sub>, 0.900 g H<sub>2</sub>O. — 0.1136 g Sbst.: 20.8 ccm N (22°, 750 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 57.97, H 6.3, N 20.29.  
Gef. » 57.7, » 6.65, » 20.47.

Leitet man in die ätherische Lösung des Carbinols 3 Stunden bei 0° Salzsäuregas ein, so erhält man das Chlorid, CH<sub>3</sub>O . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . CHCl . CH<sub>3</sub>, als ein schwach gelblich gefärbtes, nicht klebriges Oel, welches beim Erwärmen leicht Salzsäure abspaltet und sich in eine harzige Masse verwandelt. Erhitzt man es mit 2 Mol.-Gew. Pyridin 6 Stunden auf 100° im Rohre, so erstarrt der Rohrinhalt beim Erkalten zu einer festen Krystallmasse des *Pyridylumchlorids*,

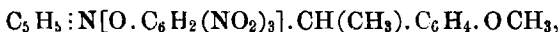


Das Rohproduct schmolz von 113—117°; es wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Aether bis zu beginnender Trübung versetzt. Die sich langsam ausscheidenden, farblosen Krystalle schmolzen bei 119—121°.

0.5993 g Sbst.: 30.2 ccm N (18°, 765 mm),

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>NClO. Ber. N 5.61. Gef. N 5.85.

Das Pyridylumchlorid ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Ligroin und Aether. Alkalien scheiden daraus ein sich an der Luft bräunendes, stinkendes Oel ab. Durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd entsteht eine stark alkalisch reagirende, geruchlose Lösung der freien Base, die mit wässriger Pikrinlösung das schwer lösliche *Pikrat*,



ausscheidet. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelblichen Krystallen vom Schmp. 146—147°.

0.173 g Sbst.: 20.2 ccm N (26°, 742 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 12.67. Gef. N 12.64.

Erhitzt man das Chlorid des Carbinols dagegen mit Pyridin auf 115°, so bildet sich unter Abspaltung von salzsaurem Pyridin in einer Ausbeute von etwa 80 pCt. *o-Vinylanisol*; steigert man die Temperatur auf 125°, so tritt bereits eine Polymerisation des Styrols in erheblichem Umfange ein.

*o-Vinylanisol* ist ein dünnflüssiges, stark lichtbrechendes, phenolartig riechendes Oel, das sich beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck, oder bei längerem Stehen, in ein durchsichtiges, festes Harz verwandelt. Im Vacuum siedet es unter 11 mm Druck von 82—83°.

$d_4^{17} = 1.0002$  } C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O (1/4). M.-R. ber. 41.53.  
 $n_D = 1.556$  } » gef. 43.21.

0.2074 g Sbst.: 0.613 g CO<sub>2</sub>, 0.1420 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 80.59, H 7.46.

Gef. » 80.61, » 7.61.

Natrium und Alkohol reduciren *o*-Vinylanisol zu *o*-Aethylanisol<sup>1)</sup>, CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>, das um 10° niedriger, bei 70—71° unter 11 mm Druck, bei 186—188° (i. D.) unter 758 mm Druck, unzersetzt siedete. Die Substanz ist s. Z. von Ciamician durch Destillation des Ammoniakgummiharzes mit Zinkstaub erhalten und kurz beschrieben worden.

$d_4^{19} = 0.9636$  } C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O ( $\bar{1}$ ). M.-R. ber. 41.92.  
 $n_D = 1.512$  } » gef. 42.28.

*m*-Vinylanisol, CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CH<sub>2</sub>.

*1*-Aethylol-(*1'*)-*β*-Methoxybenzol, CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(OH).CH<sub>3</sub>, wurde ganz analog aus *m*-Methoxybenzaldehyd und Magnesiumjodmethyl gewonnen. Es ist farbloses Oel, das bei 12 mm Druck von 132—133° unzersetzt siedet.

$d_4^{19} = 1.0781$  } C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. M.-R. ber. 43.45.  
 $n_D = 1.5325$  } » gef. 43.72.

0.2364 g Sbst.: 0.6176 g CO<sub>2</sub>, 0.174 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 71.05, H 7.89.

Gef. » 71.24, » 8.17.

Das Phenylurethan konnte nur als ein Oel erhalten werden.

0.6744 g Sbst.: 29.2 ccm N (13°, 768 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 5.17. Gef. N 5.17.

Durch Beckmann'sches Oxydationsgemisch wird das Carbinol zu *m*-Methoxyacetophenon<sup>2)</sup> oxydirt. Farbloses Oel vom Sdp. 121—122° bei 12 mm, 238—240° bei 756 mm Druck.

0.2462 g Sbst.: 0.6534 g CO<sub>2</sub>, 0.1504 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.0, H 6.67.

Gef. » 72.38, » 6.78.

Das Semicarbazon entsteht leicht beim Stehenlassen des Ketons mit Thiele'scher Semicarbazidlösung. Es bildet gelbliche, beim Umkrystallisiren aus Eisessigsäure aber farblos werdende, feine Nadeln, die von 181—183° schmelzen.

0.0848 g Sbst.: 15.2 ccm N (20°, 750 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 20.29. Gef. N 20.24.

<sup>1)</sup> Ciamician, diese Berichte 12, 1658 [1879]; Oliveri, Gazz. chim. 13, 266.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3042 [1894].



*m*-Vinylanisol wurde aus dem Chlorid des Carbinols in der üblichen Weise durch Erhitzen mit der molekularen Menge Pyridin auf 130° dargestellt. Es siedet unter 14 mm Druck von 89—90° als eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. *m*-Vinylanisol verbindet sich lebhaft mit Brom; alkoholische Permanganatlösung wird nach wenigen Sekunden entfärbt. Es zeigt, wie eingangs erwähnt, grosse Neigung zur Polymerisation.

0.2228 g Sbst.: 0.6572 g CO<sub>2</sub>, 0.1481 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 80.59, H 7.46.

Gef. » 80.45, » 7.38.

*m*-Aethylanisol, CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>,

wurde durch Reduction des *m*-Vinylanisols erhalten und durch Ausschütteln mit wässriger Permanganatlösung gereinigt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 77—78° unter 12 mm und von 196—197° unter 758 mm Druck unzersetzt siedet.

$d_4^{18} = 0.95746$  } C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O. M.-R. ber. 41.93.  
 $n_D = 1.5102$  } » gef. 42.49.

*p*-Vinylanisol, CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CH<sub>2</sub>.

*1*-Aethylol-(1<sup>1</sup>)-4-methoxybenzol, CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(OH).CH<sub>3</sub>, wurde aus Anisaldehyd und Magnesiumjodmethyl nach der Grignard'schen Reaction bereitet. Das erhaltene Rohproduct wurde durch Behandeln mit Bisulfit gereinigt und darauf im Vacuum destillirt. Das Carbinol ist ein farbloses Oel, das schwach nach Anis riecht und brennend süsse schmeckt.

0.1930 g Sbst.: 0.5008 g CO<sub>2</sub>, 0.1341 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 71.05, H 7.89.

Gef. » 70.77, » 7.76.

$d_4^{16} = 1.086$  } C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. M.-R. ber. 43.45.  
 $n_D = 1.537$  } » gef. 43.71.

Das *Phenylurethan* entsteht aus den Componenten leicht beim Stehen in der Kälte. Von dem sich gleichzeitig bildenden Diphenylharnstoff wurde es durch heisses Benzol getrennt. Farblose, sternförmig gruppirt Nadeln aus Alkohol. Schmp. 82—83°.

0.2750 g Sbst.: 12.8 ccm N (19°, 756 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 5.17. Gef. N 5.32.

*p*-Vinylanisol entstand in guter Ausbeute aus dem Chlorid des Carbinols beim Erhitzen mit der doppelten Gewichtsmenge Pyridin auf 115°. Es ist eine leicht bewegliche, angenehm anisartig riechende

Flüssigkeit, die bei 90—91° unter 13 mm Druck unzersetzt siedet. Sdp. 204—205° (i. D.) bei 756 mm.

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{13} = 1.0001 \\ n_D = 1.5642 \end{array} \right\} \begin{array}{l} C_9H_{10}O. \text{ M.-R. ber. 41.53.} \\ \text{» gef. 43.62.} \end{array}$$

0.2190 g Sbst.: 0.6464 g CO<sub>2</sub>, 0.1508 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 80.59, H 7.46.  
Gef. » 80.50, » 7.65.

*p*-Vinylanisol ist von Perkin aus der *p*-Methoxyphenylacrylsäure dargestellt worden. Spec. Gewicht nach Perkin 1.0029 bei 15°, Sdp. 203—204°.

*p*-Aethylanisol, CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>,

siedet von 83—84° bei 16 mm und von 196—197° bei 762 mm Druck. Es ist ein dünnflüssiges Oel von ausgesprochen anisartigem Geruch. Es ist völlig identisch mit dem durch Methyliren von krystallisiertem *p*-Aethylphenol erhaltenen Producte, das bei 79—80° unter 13 mm Druck destillierte und bei gewöhnlichem Druck einen Siedepunkt von 195—197° zeigte.

*p*-Aethylanisol aus *p*-Vinylanisol.

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{15} = 0.9624 \\ n_D = 1.5094 \end{array} \right\} \begin{array}{l} C_9H_{12}O. \text{ M.-R. ber. 41.92.} \\ \text{» gef. 42.22.} \end{array}$$

*p*-Aethylanisol aus *p*-Aethylphenol.

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{17} = 0.9610 \\ n_D = 0.5102 \end{array} \right\} \begin{array}{l} C_9H_{12}O. \text{ M.-R. gef. 42.36.} \end{array}$$

*p*-Vinylphenetol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CH<sub>2</sub>.

*Acetylphenetol* wurde nach der Vorschrift von Gattermann dargestellt und durch Destillation im Vacuum gereinigt. Sdp. 158—161° unter 15 mm Druck. Es erstarrte beim Erkalten.

*1-Aethylol-(1')-4-äthoxybenzol*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(OH).CH<sub>3</sub>, entstand in guter Ausbeute bei der Reduction des Ketons durch Natrium und Alkohol. Es destillirt von 140—142° bei 11 mm Druck. Das Carbinol ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Es krystallisiert aus Ligroin in büschelförmig vereinigten Nadeln, die bei 48° schmelzen und geruchlos sind.

0.1243 g Sbst.: 0.3300 g CO<sub>2</sub>, 0.0946 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.28, H 8.43.  
Gef. » 72.40, » 8.45.

Das *Phenylurethan* schmolz bei 81°. Farblose Blättchen aus Alkohol.

0.0439 g Sbst.: 2 ccm N (22°, 740 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N$ . Ber. N 4.91. Gef. N 5.02.

Das Chlorid des Carbinols liefert beim Kochen mit der dreifachen Menge Pyridin, oder besser beim Erhitzen unter Druck auf 130°, *p*-Vinylphenetol.

*p*-Vinylphenetol siedet von 108—110° unter 12 mm Druck. Spec. Gewicht 0.9764 bei  $\frac{18^\circ}{4^\circ}$ .

0.1537 g Sbst.: 0.4575 g  $CO_2$ , 0.1116 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{12}O$ . Ber. C 81.08, H 8.10.  
Gef. » 81.17, » 8.06.

Es erstarrt in einer Kältemischung zu einer festen, strahligen Krystallmasse. Brom wird lebhaft addirt. Mit Nitrosylchlorid bildet es kein Additionsproduct.

Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol geht es in den *Aethyläther des p-Aethylphenols* über. Sdp. 92—93° bei 12 mm Druck und 208° unter 760 mm Druck.

Spec. Gewicht 0.9385 bei  $\frac{17^\circ}{4^\circ}$ .

0.1226 g Sbst.: 0.3606 g  $CO_2$ , 0.1050 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{14}O$ . Ber. C 80.00, H 9.33.  
Gef. » 80.21, » 9.51.

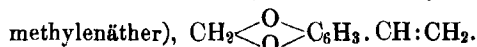
Das *p*-Aethylphenetol war in einer Kochsalzmischung nicht zum Erstarren zu bringen. Errera <sup>1)</sup>, der das *p*-Aethylphenetol auf anderem Wege erhalten hatte, giebt einen etwas niedrigeren Siedepunkt, 200°, an. Neuerdings hat J. Moschner <sup>2)</sup> den Aether aus *p*-Aethylphenol dargestellt und dafür den richtigen Siedepunkt von 208° angegeben.

Aethylphenetol löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure auf. Auf einem Uhrglase erstarrte die Lösung nach 24 Stunden zu einem Krystallbrei der Sulfosäure, die aus Benzol in breiten Blättern vom Schmp. 82—84° krystallisirte. Das Sulfochlorid ist ein Oel; das daraus in üblicher Weise dargestellte Sulfamid schmilzt bei 118°. Farblose, glänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol.

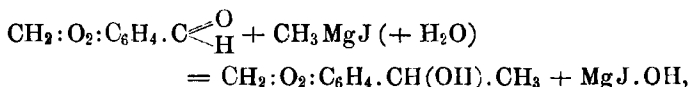
<sup>1)</sup> Gazz. chim. 14, 485.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 1262 [1901].

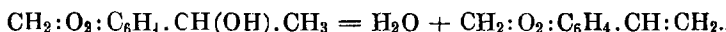
## 1-Vinyl-3.4-dioxybenzol-methylenäther (Vinylbrenzcatechin-



Die Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf Piperonal ist schon von einigen französischen Forschern studirt worden. Sie erhielten statt des secundären Carbinols ein ätherartig constituirtes Product. Wenn man aber unter den nachstehenden Bedingungen arbeitet, so erhält man in normaler Weise entweder den secundären Alkohol:



oder das daraus durch Wasserabspaltung resultirende Styrol:

*1-Aethylol-(1)-3.4-dioxybenzol-Methylenäther.*

Zu einer klaren, auf  $-2^{\circ}$  abgekühlten, ätherischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Jodmethyl und 2 Atomgew. Magnesium lässt man eine verdünnte, ätherische Lösung, 1 : 5, von 1 Mol.-Gew. Piperonal tropfen. Sobald die Hälfte des Piperonals zugetropft ist, entsteht ein feiner, krystalliner Niederschlag. Wenn man den Niederschlag sofort absaugt und vorsichtig zersetzt, so erhält man das Carbinol, das bei niederem Druck unzersetzt siedet. Es ist ein wasserhelles, dickes Oel von schwachem Geruch, das von  $137-138^{\circ}$  (i. D.) bei 14 mm Druck übergeht und in der Kälte nicht erstarrt. Bei gelinder Oxydation mit Bichromat liefert es Acetopiperon, farblose Blättchen vom Schmp.  $87^{\circ}$ , die identisch sind mit der von Jobst und Hesse<sup>1)</sup> aus Paracotoïn, sowie von Ciamician und Silber<sup>2)</sup> aus Protocotoïn erhaltenen Substanz. Das Carbinol bildet ein Phenylurethan und lässt sich über das Chlorid in das Styrol überführen, wodurch seine Constitution einwandfrei festgelegt ist.

0.3836 g Sbst.: 0.9185 g  $\text{CO}_2$ , 0.2052 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Ber. C 65.06, H 6.02.

Gef. » 65.30, » 5.94.

$d_4^{18} = 1.2204$  } M.-R. ber. 42.70.  
 $n_D = 1.5483$  } » gef. 43.22.

*Phenylurethan des Carbinols:* 1.5 g des Carbinols wurden mit 1.2 g Phenylisocyanat und 1.8 g Petroläther eine halbe Stunde geschüttelt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 199, 35.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2989 [1891]; 25, 1227 [1892].

Das Urethan schied sich in feinen Krystallen ab; später erstarrte alles zu einem festen Krystallbrei. Nach Bespritzen mit etwas Wasser wurde die Masse auf einem Thonteller getrocknet und durch Lösen in heissem Benzol von dem beigemengten Diphenylharnstoff getrennt. Das Urethan krystallisirte aus Alkohol in derben Pyramiden vom Schmp. 65—67°

0.2466 g Sbst.: 11.2 ccm N (22°, 1746 mm).

$C_{16}H_{15}O_4N$ . Ber. N 4.91. Gef. N 5.05.

Filtrirt man den bei der Synthese des Carbinols entstehenden Salzbrei nicht ab, sondern trägt das gesammte Piperonal ein und erhitzt zum Schluss das Gemisch noch zwei Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man neben dem Carbinol direct den *Vinyl-brenzcatechinmethylenäther* in guter Ausbeute.

Er ist ein leicht bewegliches, stark lichtbrechendes Oel, das von 107—108° bei 15 mm Druck siedet, Brom energisch addirt und alkoholische Permanganatlösung sofort entfärbt. Beim Erhitzen verdickt es sich gegen 160° so, dass es nicht destillirt werden kann. Beim Erkalten bildet es ein hartes Glas. Dieselbe Erscheinung zeigt es beim Aufbewahren; nach 8—10 Tagen ist es meist so fest geworden, dass man es aus den Gefässen heraus schlagen muss. Es war ausserordentlich schwer, das Styrol zu verbrennen, da meist etwas Kohle zurückblieb. Schliesslich gelang es, durch Mischen der Substanz mit halbgroblem Kupferoxyd im Porzellanschiffchen und unter ständigem Durchleiten von Sauerstoff stimmende Werthe zu erhalten.

0.4131 g Sbst.: 1.1036 g  $CO_2$ , 0.2102 g  $H_2O$ .

$C_9H_8O_2$ . Ber. C 72.97, H 5.4.

Gef. » 72.86, » 5.65.

$d_4^{18} = 1.1488$  }  $C_9H_8O_2$ . M.-R. ber. 40.79.  
 $n_D = 1.5802$  } » gef. 42.89.

*Aethylbrenzcatechin-methylenäther*,  $CH_2:O_2:C_6H_4.CH_2.CH_3$ .

10 g des Styrols wurden mit 10 g Natrium und 100 g absolutem Alkohol auf dem Wasserbade reducirt. Das gewonnene Oel wurde im Vacuum destillirt und darauf mit einer 3-proc. Lösung von Permanganat auf der Schüttelmaschine behandelt. Dann wurde mit Bisulfit entfärbt, das ausgeätherte Oel mit Kalilauge geschüttelt und destillirt. Bei 92—93° unter 17 mm Druck geht der Aethylbrenzcatechinäther als ein farbloses, dünnflüssiges, in der Wärme minzenartig riechendes Oel über, das unzersetzt von 212—213° bei 759 mm Druck siedet, gegen Permanganat beständig ist und kein Brom addirt.

	Siedepunkt (i.D.)	Spec. Gew. $\frac{t^0}{40}$	$n_D$ bei derselb. Temp.	M.-R.	
				her.	gef.
<i>o</i> -Vinylanisol . .	82—83° bei 11 mm	1.0002 bei 17°	1.556	<b>41.53</b>	<b>43.21</b>
<i>o</i> -Aethylanisol . .	70—71° » 11 »	0.9636 » 19°	1.512	41.92	42.27
<i>m</i> -Vinylanisol . .	89—90° » 14 »	0.9988 » 16°	1.5555	<b>41.53</b>	<b>43.08</b>
<i>m</i> -Aethylanisol . .	77—78° » 12 »	0.9575 » 18°	1.5102	41.92	42.49
<i>p</i> -Vinylanisol . .	90—91° » 13 »	0.10001 » 13°	1.5642	<b>41.53</b>	<b>43.62</b>
<i>p</i> -Aethylanisol . .	83—84° » 16 »	0.9624 » 15°	1.5094	41.92	42.2
Vinylbrenzcatechinmethylenäther	117—18° » 15 »	1.1488 » 18°	1.5802	<b>40.7</b>	<b>42.89</b>
Aethylbrenzcatechinmethylenäther	92—93° » 17 »	1.093 » 18°	1.5265	—	—
<i>p</i> -Vinylphenetol .	108—10° » 12 »	0.9764 » 18°	—	—	—
<i>p</i> -Aethylphenetol	92—93° » 12 »	0.9385 » 17°	—	—	—

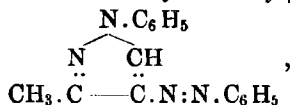
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

### 597. A. Michaelis und R. Leonhardt: Ueber das 1-Phenyl-3-methylpyrazol-4-azobenzol.

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

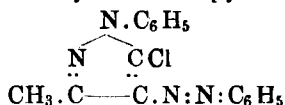
(Eingegangen am 14. October 1903.)

Mit Bezug auf die Abhandlung des Hrn. A. Eibner »Zur Constitution der gemischten Azoverbindungen«<sup>1)</sup> erscheint es uns zweckmässig, schon jetzt mitzuthellen, dass es uns gelungen ist, das Phenyl-methylpyrazolon-azobenzol in ein 1-Phenyl-3-methylpyrazol-4-azobenzol,



überzuführen, über dessen Natur als Azokörper kein Zweifel entstehen kann. Man erhält diese Verbindung über das entsprechende 5-Chlorpyrazol, das

1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-4-azobenzol,



5 g des Knorr'schen Phenylmethylpyrazolon-azobenzols (das vielfach auch als Hydrazon betrachtet wird) werden mit 40 g (also einem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2687 [1903].