

286. Carl Hell und Alexander Hofmann:
Ueber *o*- und *p*-Methoxyphenyl-äthyl-carbinol und die daraus
erhaltenen Anethole.

(Eingegangen am 6. April 1905.)

Im Anschluss an die von uns kürzlich beschriebene Synthese des *p*-Methoxyphenyl-äthyl-carbinols und des *p*-Anethols¹⁾ durch Einwirkung von Aethylmagnesiumbromid auf Anisaldehyd nach Grignard, haben wir analoge Versuche über die Bildung des *o*-Methoxyphenyl-äthyl-carbinols und des daraus resultirenden *o*-Anethols ausgeführt. Die Einwirkung von Magnesiumäthylbromid auf den Methyläther des Salicylaldehyds, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Bauer²⁾ studirte, ergab damals, da das bei dieser Grignard'schen Synthese entstandene Reactionsproduct mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das nach Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Oel der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen wurde, nur das *o*-Anethol. Dadurch, dass wir jetzt die Zersetzung der Magnesiumdoppelverbindung mit Eiswasser vornahmen, gelang es uns unschwer, das primär auftretende *o*-Methoxyphenyl-äthyl-carbinol zu isoliren und in demselben ein erheblich beständigeres Carbinol kennen zu lernen, als dies bei dem *p*-Isomeren der Fall war.

Der Methyläther des Salicylaldehyds wurde durch Methylierung von Salicylaldehyd mit Kalilauge und Dimethylsulfat gewonnen, und zwar wurde der Salicylaldehyd zuerst mit der theoretischen Menge doppelnormaler Kalilauge und Dimethylsulfat zusammengebracht. Nach der durch Erwärmen auf ca. 80° erfolgten Entfärbung wurde sodann noch einmal die Hälfte und zum Schluss ein Viertel der theoretischen Mengen von Kalilauge und Dimethylsulfat hinzugefügt, wodurch eine fast theoretische Methylierung erfolgte. Der Methyläther wird dann mit Wasserdampf übergetrieben und nochmals mit Kalilauge gewaschen; die alkalische Lösung wird ausgeäthert, die Aetherlösung gut mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt reiner Methylsalicylaldehyd vom Sdp. 238°.

Die Einwirkung auf Magnesiumbromäthyl verläuft, derjenigen der *p*-Verbindung ganz analog, unter Erwärmung. Der entstehende graue, krystallinische Brei wird nach einiger Zeit mit destillirtem Wasser unter Kühlung mit Eis zersetzt. Der an den Kolbenwänden haftende Kleister von Magnesiumbromhydroxyd kann durch Abgiessen der überstehenden ätherischen Lösung und Nachwaschen mit Aether ganz vom entstandenen Carbinol getrennt werden. Nach Abdestilliren des Aethers bleibt ein hellgelbes, fast geruchloses Oel zurück, das im Vacuum von 22 mm bei ca. 138°, unter gewöhnlichem Druck unter

¹⁾ Hell und Hofmann, diese Berichte 37, 4188 [1904].

²⁾ Hell und Bauer, diese Berichte 36, 1184 [1903].

kaum nennenswerther Zersetzung bei 251° überdestillirte. Das im Vacuum destillirte Carbinol ist eine farblose, stark lichtbrechende, nicht anisähnlich riechende Flüssigkeit, die erheblich dickflüssiger ist als das daraus herstellbare *o*-Anethol.

$(C_6H_4 \cdot OCH_3)CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3 = C_{10}H_{14}O_2$. Ber. C 72.29, H 8.43.

Gef. » 72.61, » 8.54.

Es ist zweckmässig, nur 75–80 pCt. der theoretischen Menge Methylsalicylaldehyd zu verwenden. Der Ueberschuss von Magnesiumhalogenalkyl wirkt in diesem Fall nicht wasserabspaltend, dagegen tritt ohne diesen Ueberschuss leicht Verunreinigung mit unverändert gebliebenem Aldehyd ein.

Die Möglichkeit, das Carbinol ohne Veränderung (unter Wasserabspaltung) bei gewöhnlichem Luftdruck destilliren zu können, ist jedoch nur vorhanden, wenn man die Magnesiumdoppelverbindung durch reines Wasser ohne Anwendung von Schwefelsäure zersetzt. Als wir die Zersetzung der Doppelverbindung mit verdünnter Schwefelsäure vornahmen, oder auch nur nach der Zersetzung mit Wasser zur Lösung des basischen Magnesiumbromids Schwefelsäure hinzufügten und dann mit Aether ausschüttelten, erhielten wir zwar auch das Carbinol, dasselbe zersetzte sich aber bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Wasser und das *o*-Anethol. Das gleiche Resultat wurde erzielt, wenn dem ohne Zersetzung destillirbaren Carbinol auch nur eine Spur (1–2 Tropfen) verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt wurde. Es geht aus diesen Beobachtungen hervor, dass Schwefelsäure die Beständigkeit der Carbinole in hohem Grade beeinflusst, sei es, dass sie einfach als Katalysator die Wasserabspaltung bewirkt, sei es, dass sich eine Aetherschwefelsäure als Zwischenverbindung bildet, welche sich wieder in Schwefelsäure, Wasser und das *o*-Anethol zerlegt.

Das Phenylurethan des *o*-Methoxyphenyl-äthyl carbinols entsteht beim Zusammenbringen molekularer Mengen von Carbinol und Phenylisocyanat in Lösung von ganz trockenem Ligroin.

Weisse Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmp. 102°. Eine gleichzeitige Bildung von Diphenylharnstoff trat nicht ein.

$C_{17}H_{19}O_3N$. Ber. C 71.53, H 6.72, N 4.93.

Gef. » 71.97, » 7.06, » 5.31.

Wird das Carbinol bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure destillirt, so erhält man in der Vorlage ein Gemisch von Wasser und *o*-Anethol. In Aether aufgenommen, lässt sich der grösste Theil des abgespaltenen Wassers im Scheidetrichter abtrennen. Die Aetherlösung wird mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether abdestillirt, und das zurückbleibende *o*-Anethol nochmals destillirt. Nach 2–3-maligem Trocknen und Destilliren ist das *o*-Anethol rein; es ist ein farbloses, eigenthümlich, aber nicht nach Anis riechendes Oel vom Sdp. 222°.

$C_{10}H_{12}O$. Ber. C 81.08, H 8.11.
Gef. » 81.11, » 8.27.

Die Einwirkung von nitrosen Gasen auf *o*-Anethol giebt analoge Derivate wie beim *p*-Anethol¹⁾. Versetzt man die Lösung von *o*-Anethol in Eisessig unter Kühlung vorsichtig mit einer concentrirten Natriumnitritlösung, oder leitet man in eine gekühlte Lösung von *o*-Anethol in Aether nitrose Gase (aus Arsenik und concentrirter Salpetersäure) ein, so färbt sich die Lösung grün. Es entsteht zunächst eine monomolekulare Nitrosoverbindung, welche nicht isolirt werden kann. Nach einiger Zeit scheidet sich unter Farbenumschlag der Lösung in Gelb eine krystallinische Verbindung aus, welche in der Kälte in fast allen Lösungsmitteln unlöslich, in der Wärme nicht ohne Zersetzung löslich ist. Es ist das *o*-Anethol-pseudonitrosit, entstanden durch Addition von N_2O_3 an die Kohlenstoffdoppelbindung der aliphatischen Seitenkette. Wie Wieland durch verschiedene Umsetzungen bei dem *p*-Isomeren bewies, kommt ihm die bimolekulare Formel zu. Es schmilzt unter Zersetzung je nach der Art des Erhitzens gegen 123° .

$C_{20}H_{24}O_2 \cdot N_4O_6$. Ber. C 53.53, H 5.39, N 12.53.
Gef. » 53.65, » 5.80, » 12.49.

Auch die Mehrzahl der übrigen, von Wieland beim *p*-Anethol dargestellten Derivate, wie das durch Anlagerung von N_2O_3 ohne Kühlung entstehende Glyoximperoxyd, das durch Umlagerung entstehende Nitroxim, sowie die Reactionsproducte zwischen dem Pseudonitrosit und anorganischen und organischen Basen konnten erhalten werden, jedoch sind die Untersuchungen dieser Derivate noch nicht abgeschlossen.

Ebenso leicht, wie die Anlagerungsproducte nitrosen Gase, entsteht das Nitrosylchlorid²⁾ des *o*-Anethols. Versetzt man eine gut gekühlte Lösung von *o*-Anethol in überschüssigem Amylnitrit mit wenig concentrirter Salzsäure oder besser Acetylchlorid, so fällt nach einiger Zeit ein krystallinisches Pulver, das *o*-Anethol-nitrosochlorid, aus.

$C_{10}H_{12}O \cdot NOCl$. Ber. Cl 16.61. Gef. Cl 16.47.

Auch ein Nitrosylbromid konnte durch Versetzen einer *o*-Anethol-Amylnitritmischung mit concentrirter Bromwasserstoffsäure erhalten werden. Dasselbe zersetzt sich an der Luft.

p-Methoxyphenyl-äthyl-carbinol.

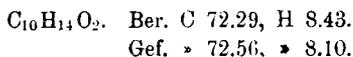
Die Erfahrungen, die wir bei dem *o*-Methoxyphenyl-äthyl-carbinol in Bezug auf den Uebergang in *o*-Anethol gemacht haben, liessen es

¹⁾ Wieland, Ann. d. Chem. 327, 225.

²⁾ *p*-Anetholnitrosochlorid, dargestellt von Tilden, diese Berichte 12, 169 [1879].

uns wünschenswerth erscheinen, auch das *p*-Carbinol noch einmal gründlich auf seine Beständigkeit zu untersuchen, und namentlich den Einfluss festzustellen, den geringe Mengen von Säuren in dieser Hinsicht ausüben. Wir waren dazu umsomehr veranlasst, als ein Widerspruch zwischen unseren und den Angaben von Klages¹⁾ über diese Verbindung besteht. Klages hat sein Carbinol aus dem Propionylanisol durch Reduction mit Natrium und Alkohol, also in alkalischer Lösung, erhalten. Es war somit nach unseren Erfahrungen beim *o*-Methoxyphenyl-äthyl-carbinol nicht ausgeschlossen, dass, wenn man die Beimengung jeder Säure vermeidet — auch wenn keine Schwefelsäure zur Zersetzung angewendet wird, ist in einem nicht durch Alkali gereinigten Anisaldehyd stets etwas freie Anissäure vorhanden —, ein ebenfalls beständigeres Carbinol erhalten wird. Wir haben deshalb den mit Magnesiumbromäthyl in Reaction gebrachten Anisaldehyd nach der Destillation noch durch Behandeln mit Alkalilösung von jeder Spur von Säure befreit, und die noch schwach alkalisch reagierende, ätherische Lösung mit dem Magnesiumbromäthyl zusammengebracht. Das schwach alkalisch reagierende Reactionsproduct wurde sodann unter Ausschluss jeder Säure zersetzt, das entstandene Carbinol durch Abgiessen der Aetherlösung von dem an den Kolbenwänden hängenden Magnesiumsalzen, welche durch nochmaliges Ausschütteln mit Aether nachgewaschen wurden, getrennt und die Aetherlösung mit Chlorcalcium gut getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein Carbinol von deutlich grösserer Beständigkeit, als wir es früher beobachtet und beschrieben hatten. Es ist ein farbloses, ziemlich dickflüssiges, nicht im geringsten anisartig riechendes Oel, das sich bis jetzt (ca. 14 Tage), ohne durch Trübung die beginnende Wasserabspaltung zu zeigen, erhalten hat, und sich im Vacuum von ca. 20 mm bei 143° ohne merkliche Zersetzung destilliren liess.

Die Analyse des im Vacuum destillirten Carbinols lieferte diesmal folgende Zahlen:



Auch bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck verhielt sich das Carbinol ganz anders als früher.

Während wir früher gegen 140° das Eintreten der Wasserabspaltung beobachten konnten, die so vollständig war, dass, bis auf geringe höher siedende Reste, der Siedepunkt des Productes den des Anethols (232°) nicht überschritt, ging bei dem unter völligem Anschluss von Säure dargestellten Carbinol die Wasserabspaltung nur in

¹⁾ Diese Berichte 35, 2262 [1902]; 38, 912 [1905].

ganz geringem Maasse vor sich. Die Temperatur blieb nicht bei 232° stehen, sondern stieg constant von 220—261°, bei welcher Temperatur die Hauptfraction übergang, und welche deshalb als der Siedepunkt des Carbinols unter gewöhnlichem Druck anzusehen ist. Immerhin zeigte das Destillat schon deutlichen Anisgeruch, was schon auf eine Wasserabspaltung hinweist. Zu einer vollständigen wurde dieselbe, wenn man dem Carbinol vor der Destillation auch nur einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zusetzte.

Mit diesem beständigeren Carbinol gelang es uns jetzt auch, das Phenylurethan vom Schmp. 74° zu erhalten, sodass wir in dieser Beziehung die Angaben von Klages bestätigen und unsere früher darüber ausgedrückten Zweifel als nicht berechtigt anerkennen müssen.

Die Eigenschaften des aus dem *p*-Carbinol erhältlichen *p*-Anethols sind bekannt. Es wurde weiterhin charakterisirt durch das von Wieland beschriebene *p*-Anetholpseudonitrosit und das zuerst von Tilden dargestellte *p*-Anetholnitrosochlorid.

Stuttgart, Laboratorium für allgemeine Chemie der technischen Hochschule. April 1905.

287. Carl Hell: Zur Abwehr.

(Eingegangen am 6. April 1905.)

Wie aus der vorhergehenden Abhandlung ersichtlich ist, haben sich die Widersprüche, welche zwischen den Angaben des Hrn. Klages und mir über das Verhalten des *p*-Methoxyphenyl-äthyl-carbinols, je nachdem es aus Anisylpropionyl durch Reduction mit Natrium und Alkohol (Klages) oder nach der Grignard'schen Synthese aus Anisaldehyd und Aethylmagnesiumbromid (Hell und Hofmann) dargestellt wurde, durch den Einfluss, welchen kleine Mengen von Säuren ausüben, in sachlicher Beziehung aufgeklärt. Es bleibt mir nur noch übrig, auf die persönlichen Angriffe, welche Hr. Klages in seinen beiden Abhandlungen ¹⁾ gegen mich zu richten für gut findet, zu antworten.

Hr. Klages glaubt, dass die Kritik, welche ich an seinen experimentellen Arbeiten geübt habe, auf Grund von Analogieschlüssen geschehen sei, wie dies aus dem an die Spitze seiner Erwiderung gestellten Satze: »Beweise durch Analogieschluss sind stets unzuverlässig« hervorgeht.

¹⁾ Diese Berichte 37, 1447 [1904]; 38, 912 [1905].