

halten wird. Das damit isomere Keton $C_6H_5.CO.CH_2.O.C_6H_4.CH_3$, das bei 65° schmilzt¹⁾, liefert, wie wir fanden, schon leicht in der Kälte ein Oxim, während wir aus unserer Verbindung selbst in der Wärme kein solches erhalten konnten. Ob darin ein Aethylenoxyd-abkömmling vorliegt: $C_6H_5.CH \underset{\text{O}}{\text{---}} CH.O.C_6H_4.CH_3$, müssen weitere

Untersuchungen ergeben; vorläufig reichte unser Material nicht aus.

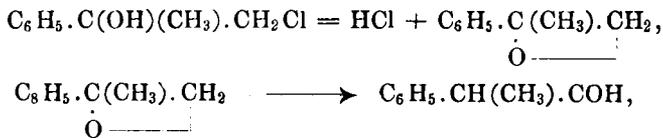
Rostock, im April 1905.

339. August Klages: Ueber Phenyl-methyl-äthylenoxyd und seine Umwandlung in Hydratropaaldehyd.

(Eingegangen am 10. Mai 1905.)

Behandelt man das Metho-(1¹)-chlor-(1²)-äthylol-(1¹)-benzol, $C_6H_5.C(OH)(CH_2Cl).CH_3$, das man am besten aus Chloraceton und Brombenzoldmagnesium nach der Vorschrift von Tiffeneau darstellt, mit Natriumalkoholat, so gelingt es, der Verbindung 1 Mol. Salzsäure zu entziehen. Es entsteht ein dünnflüssiges, intensiv riechendes Oel, das im Vacuum unzersetzt bei $85-87^\circ$ unter 17 mm Druck siedet und die grösste Neigung zeigt, in Hydratropaaldehyd überzugehen. Die Umlagerung erfolgt unter Zischen und intensiver Wärmeentwicklung, wenn man das Oel mit 20-procentiger Schwefelsäure zusammenbringt. Schüttelt man es mit Bisulfitlösung, so wandelt es sich plötzlich unter Aufsieden in die Bisulfitverbindung des Hydratropaaldehyds um. Fuchsinschweflige Säure wirkt ebenfalls umlagernd, sodass beim gelindem Erwärmen mit dem Reagens die charakteristische Rothfärbung der Aldehyde auftritt.

Salzsaures Semicarbazid sowie Benzhydrazid wirken in neutraler oder schwach saurer Lösung nicht ein, während die mit Schwefelsäure behandelte Substanz sofort mit Benzhydrazid einen dicken Niederschlag liefert und mit Semicarbazidchlorhydrat auf Zusatz von essigsaurem Natrium das charakteristische Semicarbazon des Hydratropaaldehyds ausscheidet. Ich zögere daher nicht, die Substanz als Phenyl-methyläthylenoxyd anzusprechen:

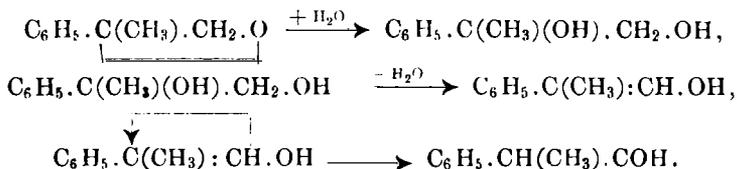


¹⁾ Kunckell, diese Berichte 30, 577 [1897].

und in ihr ein echtes Homologes des bisher noch unbekanntes Phenyl-äthylenoxyds, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O$, zu sehen. Für diese Gruppe von

Verbindungen scheint die Umwandlung in Aldehyde — Derivate des Phenyl-acetaldehyds — typisch zu sein, während das Aethylenoxyd selbst, durch Säuren in Derivate des Glykols, durch Bisulfit aber in isäthionsaures Natrium verwandelt wird.

Die Umlagerung kommt wahrscheinlich durch Wasser-Anlagerung und -Abspaltung und Wanderung eines Wasserstoffatoms in folgender Weise zu Stande:



Umlagerungen ähnlicher Art sind bei der Gewinnung des Diphenyl-acetaldehyds aus Hydrobenzoin¹⁾ und bei der Verseifung von Diphenylvinyl-äthyl-äther²⁾, $(C_6H_5)_2C : CH \cdot OC_2H_5$, beobachtet worden. Bei den von Claisen³⁾ und von Darzens⁴⁾ in neuester Zeit studirten β -Glycidsäuren, $C_6H_5 \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot COOH$, die in wässriger Lösung

in Kohlensäure und Aldehyd zerfallen, ist das Auftreten äthylenoxyd-artiger Zwischenproducte ebenfalls wahrscheinlich.

Phenylmethyläthylenoxyd.

50 g Metho methochlor-äthylolbenzol in 150 ccm Alkohol wurden mit einer Lösung von 6.3 g Natrium in 100 ccm Alkohol versetzt, und die Flüssigkeit bis zur Beendigung der Kochsalzausscheidung, $\frac{1}{4}$ Stunde, am Rückflusskühler erhitzt. Der Salzbrei wurde abfiltrirt und aus der klaren Lösung der Alkohol im Vacuum entfernt. Der ölige Rückstand wurde mit Aether aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vacuum destillirt. Die Ausbeute an Phenylmethyläthylenoxyd beträgt bei genauer Einhaltung der Vorschrift 30—35 g. Sdp. 85—88° bei 17 mm Druck. Phenylmethyl-äthylenoxyd ist ein farbloses, dünnflüssiges, besonders in der Wärme stechend riechendes Oel, das an der Luft langsam verharzt. Es reagirt in alkoholisch-wässriger Lösung weder mit Semicarbazid, noch

¹⁾ Weiso, Ann. d. Chem. 248, 38 [1888].

²⁾ Feist und Arnstein, diese Berichte 28, 3181 [1895].

³⁾ Claisen, diese Berichte 38, 693 [1905].

⁴⁾ Darzens, Compt. rend. 139, 1214 [1904].

mit Benzhydrazid, zeigt aber beim Erwärmen mit fuchsinschwefliger Säure die Rothfärbung der Aldehyde. Mit verdünnten Säuren oder mit Bisulfit lagert es sich zu Hydratropaaldehyd um. Unter gewöhnlichem Druck siedet es nicht ohne Veränderung. Die Hälfte des Oeles siedet bei 194°, der Rest gleichmässig steigend bis gegen 213°. Das Destillat zeigte die Reactionen des Hydratropaaldehyds.

0.1585 g Sbst.: 0.4655 g CO₂, 0.1102 g H₂O.

C₉H₁₀O. Ber. C 80.6, H 7.5.

Gef. » 80.1, » 7.7.

$n_D^{20} = 1.5207$ } M.-R. C₉H₁₀O: Ber. 39.80.
 $d_4^{20} = 1.037$ } Gef. 39.28.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode:

0.6521 g Sbst. in 26.24 g Benzol: Δ 0.455°.

C₉H₁₀O. Ber. Mol.-Gew. 134. Gef. Mol.-Gew. 142.5.

10 g des Oxyds wurden mit 50 g Bisulfitlösung versetzt. Es trat plötzlich lebhaftes Aufkochen der Flüssigkeit ein und Abscheidung eines dicken Salzbreies. Derselbe erwies sich als die von Claisen beschriebene Bisulfitverbindung des Hydratropaaldehyds. Durch wiederholtes Decken mit Aether wurde die Bisulfitverbindung gereinigt und dann daraus durch Pottasche der Aldehyd abgeschieden. Er destillirte unter 16 mm Druck von 98—100° und sott bei 203—205° unter gewöhnlichem Druck. Mit Semicarbazid und essigsauerm Natrium liess sich daraus leicht das bereits von Claisen erhaltene Semicarbazon des Hydratropaaldehyds darstellen. Schmp. 153°, genau wie ihn Claisen angegeben hat.

Mit Benzhydrazid in alkoholisch-wässriger Lösung entsteht das Benzhydrazon, C₆H₅.CO.NH.N:CH.CH(CH₃).C₆H₅, als farbloser Niederschlag. Aus Alkohol krystallisirt das Hydrazon in kurzen, atslagänzenden Nadeln. Schmp. 191—192°. Schwer löslich in Ligroin und Aether.

Mit *m*-Nitrobenzhydrazid entsteht eine ölige Ausscheidung, die bald krystallinisch erstarrt. Aus Alkohol scheidet sich das *m*-Nitrobenzhydrazon in derben, gelblichen Krystallen aus, die in heissem Alkohol leicht löslich sind. Schmp. 156—157°.

0.1620 g Sbst.: 19.5 ccm N (13°, 754 mm).

C₁₆H₁₅O₃N₃. Ber. N 14.1. Gef. N 14.0.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Heidelberg. Chemisches Laboratorium der Universität.