

Luft getrocknet, schmolzen abermals bei 159° und gaben folgende analytischen Daten:

0.2577 g Sbst.: 0.3565 g CO<sub>2</sub>, 0.0802 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 37.50, H 3.12.

Gef. » 37.73, » 3.45.

Das Hydrat verlangt: C 35.41, H 3.72.

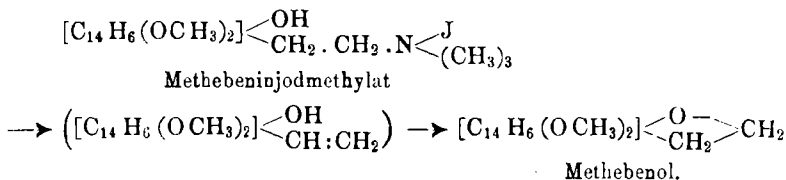
Es geht also unzweifelhaft hervor, dass Nussberger's Product nicht vollkommen gereinigt war. Analysen, auch wenn sie »zahlreich« sind, können selbstverständlich nur dann einen Werth haben, wenn sie mit einem reinen Product durchgeführt werden.

### 360. R. Pschorr und H. Einbeck: Ueber das 1<sup>2</sup>-Aminoäthyl-2-oxybenzol und dessen Methyläther.

[Aus dem I. chem. Laboratorium der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Mai 1905.)

In seiner eingehenden Arbeit über das Thebain beobachtete Freund<sup>1)</sup> beim Erhitzen des Methebeninjodmethylates mit Alkalien die Abspaltung von Trimethylamin und die Bildung eines stickstofffreien, in Alkalien unlöslichen Productes, des Methebenols. Diesen Vorgang erklärten Pschorr und Massaciu<sup>2)</sup> gelegentlich ihrer Untersuchung des Methebeninmethyläthers dahin, dass bei der Umwandlung des Methebeninjodmethylates, eines Phenanthrolderivates, in das neutrale Methebenol ein Ringschluss stattfindet, indem sich zunächst ein ungesättigtes Zwischenproduct bildet, an dessen Vinylrest das Phenolhydroxyl sich addirt.

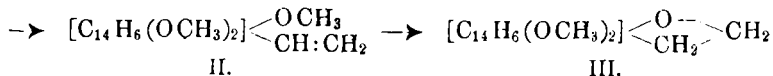
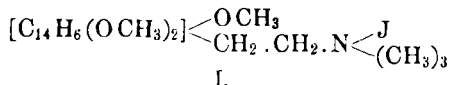


Für diese Annahme sprach besonders der Umstand, dass aus dem Jodmethylat des Methebeninmethyläthers (I) unter gleichen Bedingungen das Zwischenproduct, ein Vinylderivat (II), isolirt werden konnte. Dieses liess sich ebenfalls leicht in Methebenol (III) über-

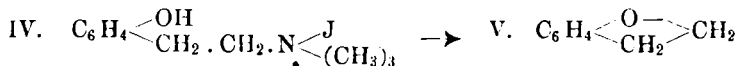
<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 168 [1899].

<sup>2)</sup> Ebenda 37, 2780 [1904].

führen, trotzdem hier der Ringschluss nur unter Verseifung eines Methoxyls erfolgen konnte.

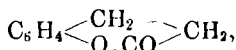


Da ein analoger Fall bisher nicht beobachtet worden ist, war es uns von Interesse, diese Reactionen an einfacheren Beispielen zu wiederholen. Es gelang uns dieses beim *o*-Oxyphenyläthyl-trimethyl-ammoniumjodid (IV), das beim Erhitzen mit Alkalien in Hydrocumaron (V) umgewandelt wird.

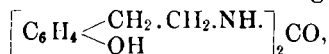


Dagegen scheiterten die entsprechenden Versuche beim *o*-Methoxy-styrol,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} : \text{CH}_2 \end{array}$ , an der leichten Polymerisirbarkeit dieses Stoffes.

Erhebliche Schwierigkeiten bereitete die Darstellung der Ausgangsmaterialien, des 1<sup>2</sup>-Aminoäthyl-2 oxybenzols (in der Folge der Kürze halber *o*-Oxyphenyläthylamin genannt) und des *o*-Methoxystyrols. Ersteres erhielten wir schliesslich aus dem Hydrazid der Melilotsäure (Dihydrocumarsäure) nach der bekannten Methode von Curtius, jedoch verlief hier die Reaction nicht in glatter Weise, da offenbar das in Orthostellung befindliche Hydroxyl der Melilotsäure einen störenden Einfluss ausübte. Es resultirte bei der Verarbeitung des Azids ein Gemisch, aus welchem sich unter erheblichen Verlusten neben ca. 40 pCt. Hydrocumarin,



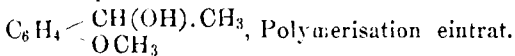
nur 8 pCt. des symmetrischen Harnstoffes der gesuchten Base,



isoliren liessen. Aus diesem wurde das *o*-Oxyphenyläthylamin in der üblichen Weise gewonnen.

Um bei der Darstellung des *o*-Methoxystyrols unter den gleichen Bedingungen zu arbeiten, die vom Jodmethylat des Methebeninmethyläthers zur Vinylverbindung führten, wählten wir auch hier den Weg über das quaternäre Jodmethylat des *o*-Methoxyphenyläthylamins,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ . Auch diese Base wurde nach der Methode von Curtius aus der entsprechenden Säure, der *o*-Methoxyhydro-

zimmtsäure. erhalten. Die Reaction verlief hier normal, desgleichen die Spaltung des quaternären Jodids in Trimethylamin und *o*-Methoxystyrol. Dieses erwies sich identisch mit der bereits von Perkin<sup>1)</sup> aus *o*-Methoxyphenylacrylsäure durch Schütteln mit Jodwasserstoff dargestellten Verbindung. Versuche, das *o*-Methoxystyrol nach der Grignard'schen Reaction aus *o*-Methoxybenzaldehyd und Methylmagnesiumjodid zu erhalten, verliefen resultatlos, da gleichzeitig mit der Abspaltung von Wasser aus dem zunächst gebildeten Carbinol,



### Experimentelles.

Die zu den nachfolgenden Versuchen verwendete Melilotsäure wurde aus käuflicher Cumarsäure nach der Vorschrift von Tiemann und Herzfeld<sup>2)</sup> bereitet. Die Ausbeute an der aus Wasser in länglichen Prismen krystallisirenden, bei 82–83° schmelzenden Säure ist dabei fast quantitativ.

Die Veresterung der Melilotsäure gelingt durch Sättigen ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas. Nach Verdampfen des Alkohols ist es zweckmässig, diese Operation nochmals zu wiederholen. Man nimmt nach Verjagen des Alkohols den Rückstand mit Wasser auf, äthert mehrfach aus und entzieht der ätherischen Lösung die noch unveränderte Säure durch Ausschütteln mit Sodalösung. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers hinterbleibt der Melilotsäure-äthylester als braunes Oel, das nach einiger Zeit im Vacuumexsiccator fast völlig erstarrt.

Nach den Angaben von Zwenger<sup>3)</sup> soll der Ester unzersetzt bei 273° destilliren. Wir fanden jedoch, dass trotz wiederholten Fractionirens ein constanter Siedepunkt sich nicht erzielen lässt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei der Destillation ein Theil des Esters, ebenso wie die Säure selbst<sup>4)</sup>, in Hydrocumarin, das Anhydrid der Melilotsäure, übergeht.

Die erfolgte Anhydridbildung lässt sich sowohl aus den Analysenresultaten (gef. C 72.22, H 6.00, C 71.27, H 6.09, ber. für Melilotsäureäthylester C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>: C 68.04, H 7.21, ber. für Hydrocumarin C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>: C 72.97, H 5.41) erkennen, wie aus dem Verhalten des Destillates gegen Hydrazinlösung. Während der Ester vor der Destillation erst bei längerem Erwärmen mit Hydrazinlösung unter Bildung des Säurehydrazids reagirte, trat nach erfolgter Destillation diese Umsetzung sofort in der Kälte ein. Wie wir fanden, ist dies eine für Hydrocumarin sehr charakteristische Reaction, die um so

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 515 [1878].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 10, 286 [1877].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 126, 262 [1863].    <sup>4)</sup> Zwenger, ebendasselbst.

bemerkenswerther ist, als das nicht hydrirte Product, das Cumarin, auch in der Wärme mit Hydrazinlösung sich nicht umsetzt.

Für die Darstellung des Melilotsäurehydrazids geht man daher am besten vom Hydrocumarin aus, indem dieses mit überschüssiger 50-procentiger käuflicher Hydrazinlösung unter Kühlung rasch vermischt wird. Unter erheblicher Erwärmung wird nach kurzer Zeit die Masse fest, die nach dem Zerkleinern scharf abgepresst und mit Aether gewaschen wird. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man das Hydrazid in farblosen, zu Blättchen vereinigten Nadeln, die bei 164—165° schmelzen.

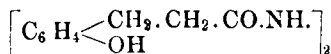
0.1994 g Sbst.: 0.4396 g CO<sub>2</sub>, 0.1209 g H<sub>2</sub>O. — 0.1850 g Sbst.: 24.8 ccm N (20°, 762 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 60.00, H 6.66, N 15.55.

Gef. » 60.12, » 6.74, » 15.38.

Das Hydrazid ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer löslich in Wasser, Aether, Chloroform oder Aceton. Die wässrige Lösung des Hydrazids reducirt Fehling'sche Lösung bei gelindem Erwärmen.

Es gelingt nicht, das Melilotsäurehydrazid in essigsaurer Lösung in das Azid zu verwandeln. Werden 2.5 g Hydrazid in 130 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von 10 ccm einer 10-procentigen Natriumnitritlösung mit 10 ccm 50-procentiger Essigsäure versetzt, so erfolgt auch bei starker Abkühlung lebhafte Gasentwicklung. Alsbald scheidet sich eine in glänzenden Schuppen krystallisirende Substanz aus, welche das symmetrische Dimelilotsäurehydrazid,



darstellt.

0.1580 g Sbst.: 0.3815 g CO<sub>2</sub>, 0.0916 g H<sub>2</sub>O. — 0.1544 g Sbst.: 11.5 ccm N (20.5°, 761 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 65.85, H 6.10, N 8.53.

Gef. » 65.81, » 6.44, » 8.52.

Die Verbindung schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 176—177°; sie ist schwer löslich in heissem Wasser, Alkohol und unlöslich in Aether. Die Bildung des Dihydrazids ist allem Anschein nach auf die Einwirkung der Essigsäure zurückzuführen, da man dasselbe auch erhält, wenn man das Hydrazid in Wasser löst, nach Zugabe von Essigsäure erwärmt und langsam abkühlen lässt.

Die Umsetzung des Melilotsäurehydrazids mit salpetriger Säure ohne wesentliche Entwicklung von Stickstoff liess sich dagegen erzielen, als (mit der Beobachtung von Curtius<sup>1)</sup> in Uebereinstimmung) wir vom Chlorhydrat des Hydrazids ausgingen.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 64, 305 [1901].

Dieses wird erhalten, wenn man das Hydrazid mit der doppelten molekularen Menge concentrirter Salzsäure innig verreibt, wobei nach kurzer Zeit das Gemenge zu einem festen Krystallbrei erstarrt, welcher zerrieben und zunächst auf dem Thonteller, sodann im Vacuum über Kalihydrat getrocknet wird. Auch hierbei bildet sich etwas symmetrisches Diacylhydrazid vom Schmp. 176—177°, das beim Lösen des Chlorhydrates in Wasser zurückbleibt.

Das Melilotsäurehydrazid-chlorhydrat krystallisirt aus Alkohol-Aether in sternförmig gruppirten rhombischen Blättchen, die bei 157—158° schmelzen.

0.1810 g Sbst.: 0.1183 g AgCl.

$C_9H_{13}O_2N_2Cl$ . Ber. Cl 16.40. Gef. Cl 16.15.

Lässt man auf dieses Chlorhydrat salpetrige Säure einwirken, so wird zwar, wie aus der Verarbeitung des Reactionsproductes sich ergibt, das Azid der Melilotsäure gebildet, allein der Eintritt von Nebenreactionen gestattet nicht, die Umwandlung des Azids in das gesuchte Urethan herbeizuführen.

Die filtrirte Lösung von einem Theil Chlorhydrat in 5 Theilen Wasser wird nach der Vorschrift von Curtius<sup>1)</sup> mit dem gleichen Volumen Aether überschichtet. Giebt man hierzu unter guter Kühlung durch einen unterhalb der Aetherschicht ausmündenden Tropftrichter die berechnete, in wenig kaltem Wasser gelöste Menge Natriumnitrit langsam und unter Umschütteln hinzu, so entsteht eine farblose Emulsion, welcher das Azid durch Ausschütteln mit Aether entzogen wird. Die ätherische Lösung wird mit stark verdünnter Sodalösung, sodann mit Wasser durchgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und nach Versetzen mit dem 1 $\frac{1}{2}$ -fachen Volumen Alkohol am Rückflusskühler drei Stunden gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibt ein Oel, das nach längerem Stehen im Vacuum theilweise erstarrt.

Es gelingt nicht, denselben durch Krystallisation zu reinigen. Bei der Destillation im Vacuum unter ca. 30—40 mm Druck tritt zunächst starkes Schäumen ein, und bei 180—220° geht sodann in einer Ausbeute von ca. 40—45 pCt. ein angenehm riechendes Oel über, das durch seine Eigenschaften als Hydrocumarin erkannt und durch die Umwandlung in das Hydrazid charakterisirt wurde. Die Analyse des Hydrazides ergab:

0.1502 g Sbst.: 20.5 ccm N (23°, 763 mm).

$C_9H_{12}N_2O_2$ . Ber. N 15.55. Gef. N 15.43.

Nachdem die Temperatur bei der Destillation auf ca. 250° gestiegen ist, geht unter Verminderung des Druckes auf 15 mm zwischen 250° und 280° ein zähflüssiges, bald krystallinisch erstarrendes Oel

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 189 [1900]; 64, 305 [1901].

über. Dieses wird zunächst durch Lösen in verdünnter Natronlauge, Filtriren und Fällern mit verdünnter Schwefelsäure, sodann durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig, unlöslich in Aether oder Wasser. Durch Lösen in 40 Theilen Alkohol und Ausfällen mit Wasser wird das Product in länglichen, unregelmässig geformten Blättchen, durch Umkrystallisiren aus 10 Theilen Eisessig in viereckigen Blättchen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 187—188°, die Ausbeute beträgt ca. 8 pCt.

Aus den Reactionen der Verbindung sowie aus ihrer Zusammensetzung lässt sich ersehen, dass ihr die Formel des symmetrischen Bis-*o*-oxyphenyläthyl-harnstoffes,  $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} < \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \\ \text{OH} \end{smallmatrix})_2 \text{CO}$ , zukommt.

0.1687 g Sbst.: 0.4201 g CO<sub>2</sub>, 0.1052 g H<sub>2</sub>O. — 0.1186 g Sbst.: 0.2963 g CO<sub>2</sub>, 0.0733 g H<sub>2</sub>O. — 0.1869 g Sbst.: 14.2 ccm N (13°, 768 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 68.00, H 6.67, N 9.30.  
Gef. » 67.89, 68.25, » 6.93, 6.87, » 9.07.

0.0383 g Sbst. (in 22 g Phenol gelöst) ergaben eine Depression von 0.064°.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. Mol.-Gew. 300. Gef. Mol.-Gew. 357.

Trotz einer Reihe von Versuchen gelang es uns nicht, Zwischenproducte der Reaction zu isoliren. Wir konnten nur feststellen, dass ein Theil des intermediär gebildeten Azids bereits vor dem Kochen der ätherischen Lösung mit Alkohol in Hydrocumarin und Stickstoffwasserstoffsäure zerfällt, da bereits hier erhebliche Mengen der beiden Spaltproducte durch die Reaction einerseits mit Hydrazin, andererseits mit Silbernitrat sich nachweisen liessen.

Die Umwandlung des Harnstoffes in das gesuchte Amin lässt sich erzielen, wenn man den Harnstoff im Schiessrohr (am zweckmässigsten im Ullmann-Rohr) 4 Stunden mit der achtfachen Menge kalt mit Salzsäure gesättigten Alkohols auf 150—160° erhitzt. Der Rohrinhalt wird auf ein geringes Volumen eingeeengt, mit Thierkohle behandelt, filtrirt und zur Trockne verdampft. Den schwach gefärbten Rückstand nimmt man mit 4 Theilen Alkohol auf, kocht, wenn nöthig, nochmals mit Thierkohle und fällt mit absolotem Aether. Die Ausbeute beträgt 60—65 pCt. der Theorie.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether wird das *o*-Oxyphenyläthylamin-chlorhydrat in rhombischen, meist zu Sternchengruppirten Blättchen erhalten, die bei 152—153° schmelzen.

0.2357 g Sbst.: 0.1922 g AgCl. — 0.2240 g Sbst.: 16.1 ccm N (19°, 751 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>NOCl. Ber. Cl 20.46, N 8.07.  
Gef. » 20.16, » 8.14.

Durch Erhitzen der alkoholischen Lösung des Chlorhydrates mit drei Mol.-Gew. Natrium und einem Ueberschuss von Jodmethyl gewinnt man das quaternäre Jodmethylat der Base.

1.2 g Chlorhydrat werden in 10 ccm heissem Alkohol gelöst, mit 0.15 g Natrium (1 Mol.) in 4 ccm Alkohol und 4 g Jodmethyl versetzt und  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Hierauf giebt man in halbstündigen Intervallen das zweite und dritte Mol.-Gew. Natriumalkoholat hinzu, filtrirt warm nach beendeter Umsetzung von den Natriumsalzen und kühlt stark ab.

Dabei scheidet sich das *o*-Oxyphenyläthyl-trimethyl-ammoniumjodid krystallinisch aus, das durch Umkrystallisiren aus 20 Theilen absolutem Alkohol in stäbchenförmigen Prismen vom Schmp. 217–218° erhalten wird.

0.1534 g Sbst.: 0.2394 g CO<sub>2</sub>, 0.0841 g H<sub>2</sub>O. — 0.1300 g Sbst.: 0.2075 g CO<sub>2</sub>, 0.0722 g H<sub>2</sub>O. — 0.1878 g Sbst.: 7.5 ccm N (18°, 756 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>NOJ. Ber. C 43.00, H 5.83, N 4.56.  
Gef. » 42.93, 43.53, » 6.09, 6.17, » 4.60.

Wird das Jodmethylat in einem Destillirkolben mit der 30-fachen Menge concentrirter Natronlauge wiederholt stark eingedampft, so geht neben Trimethylamin ein charakteristisch riechendes Oel über, das nach dem Ansäuern des Destillates mit Aether aufgenommen wird. Die über Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten ein in Alkalien unlösliches Oel, das den charakteristischen Geruch des Hydrocumarons besitzt. Mit diesem stimmt es auch in seinem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure sowie Ferricyanwasserstoffsäure überein. Zum Vergleich wurde Cumaron nach der Vorschrift von Alexander<sup>1)</sup> dargestellt.

Mit Ferricyanwasserstoffsäure erfolgte bei beiden Producten die gleiche Bildung schwarzgrüner, von quadratischen Blättchen durchsetzter Flocken; von concentrirter Schwefelsäure wurden beide Oele mit schwach gelber Farbe, ohne jede Verharzung, gelöst, während ungesättigte Verbindungen, wie später beim *o*-Methoxystyrol erwähnt ist, unter intensiver Rothfärbung sofort verharzen. Durch die Schwierigkeit der Bereitung des Materials stand uns zu wenig Substanz zur Verfügung, um diese durch Destillation zu reinigen und zu analysiren, sodass wir uns mit der Feststellung der Identität auf Grund obiger Beobachtungen begnügen mussten.

Bei der im Folgenden beschriebenen Darstellung des *o*-Methoxystyrols gingen wir vom Methylmelilotsäure-methylester (*o*-Methoxyphenyl-propionsäureester), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.COOCH<sub>3</sub>, aus.

Dieser wird aus Melilotsäure erhalten, wenn man zur Lösung von 20 g der Säure in etwas mehr als der molekularen Menge 20-procentiger Natronlauge unter Umschütteln und Erwärmen auf dem Wasserbade Dimethylsulfat in kleinen Portionen zugiebt, wobei alsbald eine milchige Trübung entsteht. Sobald die Lösung sauer geworden ist, was durch Entfärbung auch äusserlich zu erken-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2409 [1892]

nen ist, giebt man Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu und fährt mit dem abwechselnden Zusatz von Dimethylsulfat und Natronlauge fort, bis ca. 60 ccm Dimethylsulfat verbraucht sind. Auf diese Weise lassen sich von der Säure 60—65 pCt. der Theorie verestern, während die Ausbeuten weit geringer sind, sobald das Alkali in zu grossem Ueberschuss vorhanden ist. Nach beendeter Reaction wird abgekühlt, mit einem Ueberschuss von Alkali versetzt und ausgeäthert. Es empfiehlt sich, die ätherische Lösung nochmals mit verdünnter Natronlauge durchzuschütteln, da anderenfalls bei der Destillation des Aetherrückstandes leicht eine erhebliche Verharzung eintritt. Der Aetherrückstand bildet ein Oel, das unter 768 mm Druck bei 274—275° (Th. g. i. D.) als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch übergeht.

0.1710 g Subst.: 0.4255 g CO<sub>2</sub>, 0.1097 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 68.04, H 7.21.

Gef. » 67.84, » 7.13.

Das *o*-Methoxyphenyl-propionsäure-hydrazid wird erhalten, wenn man zur 1 $\frac{1}{2}$ -fach molekularen Menge am Rückflusskühler erhitzter 50-procentiger Hydrazinhydratlösung in kleinen Portionen die molekulare Menge an Ester hinzugiebt und 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Die klare Lösung erstarrt beim Abkühlen zu einer farblosen, strahligen Masse, die nach dem Zerkleinern mit Aether gewaschen und abgesaugt wird. Aus den Mutterlaugen lässt sich nach dem Einengen und Kochen mit erneuter Menge Hydrazinhydratlösung der Rest des Hydrazids gewinnen, sodass die Ausbeute nahezu die berechnete erreicht. Durch Umkrystallisiren aus 10 Theilen 25-procentigem Alkohol erhält man das Hydrazid in farblosen, feinen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 83—84°. Diese sind leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

0.1922 g Subst.: 0.4359 g CO<sub>2</sub>, 0.1262 g H<sub>2</sub>O. — 0.1521 g Subst.: 19.2 ccm N (22°, 759 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 61.85, H 7.21, N 14.43.

Gef. » 61.85, » 7.29, » 14.29.

Auch aus diesem Hydrazid lässt sich wie bei der oben beschriebenen, nicht methylirten Verbindung durch Natriumnitrit in essigsaurer Lösung die Umsetzung zum Azid nicht erzielen, vielmehr entsteht auch hier hauptsächlich das symmetrische Diacylhydrazid.

Giebt man zur Lösung von 4 g Hydrazid in 15 ccm Eisessig 1.3 g Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, hinzu, so beginnt sofort eine sich steigernde Stickstoffentwicklung, und schliesslich erfolgt Krystallisation, die durch Wasserzusatz vervollständigt wird. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 185—186°; nach den Resultaten der Analyse und den Reactionen der



Substanz kommt ihr die Formel des symmetrischen Di-*o*-methoxyphenylpropionsäurehydrazids,  $\left[ \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \end{array} \right. \right]_2$ , zu.

0.1603 g Stbst.: 0.3956 g CO<sub>2</sub>, 0.0941 g H<sub>2</sub>O. — 0.1768 g Stbst.: 0.4383 g CO<sub>2</sub>, 0.1081 g H<sub>2</sub>O. — 0.1984 g Stbst.: 13.5 ccm N (19°, 759 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 67.41, H 6.74, N 7.85.

Gef. » 67.33, 67.61, • 6.52, 6.79, » 7.81.

In 17.2 g Phenol ergaben:

0.0368 g Stbst. eine Depression von 0.041°, 0.0608 g Stbst. eine Depression von 0.093°.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. Mol.-Gew. 356. Gef. Mol.-Gew. 413, 301.

Durch Erhitzen mit methylalkoholischer Salzsäure tritt Spaltung in Hydrazinchlorhydrat (nachgewiesen durch Ueberführung in das charakteristische, bei 93—94° schmelzende Benzalazin) und Methylmellilotsäure-methylester vom Sdp. 274—275° ein.

0.1343 g Stbst.: 0.3338 g CO<sub>2</sub>, 0.0866 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 68.04, H 7.21.

Gef. » 67.79, » 7.16.

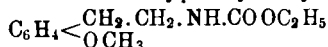
Die gesuchte Umwandlung des *o*-Methoxyphenylpropionsäureazids in das Urethan lässt sich erreichen, wenn man auch hier vom Chlorhydrat ausgeht, welches durch Zusatz von concentrirter Salzsäure zu einer kaltgehaltenen Lösung des Hydrazids in 6 Theilen absolutem Alkohol und 3 Theilen Aether entsteht. Nach dem Abfiltriren des Krystallbreies können noch weitere Mengen des Chlorhydrates aus dem Filtrate durch Sättigen mit gasförmiger Salzsäure gewonnen werden. Dieses krystallisirt aus Alkohol-Aether in farblosen, aus feinen Nadelchen bestehenden Aggregaten, die leicht in Wasser, Alkohol, Eisessig, Aceton löslich sind. Der Schmp. liegt bei 166—167°.

0.2100 g Stbst.: 0.1312 g AgCl. — 0.1527 g Stbst.: 16.2 ccm N (19°, 759 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 15.40, N 12.18.

Gef. » 15.43, » 12.18.

Zur Darstellung des *o*-Methoxyphenyläthyl-urethans,



überschichtet man die Lösung des Chlorhydrates in 5 Theilen Wasser mit der gleichen Menge Aether und giebt unter guter Kühlung durch einen unter die ätherische Schicht tauchenden Tropftrichter die berechnete, in wenig Wasser gelöste Menge Natriumnitrit langsam zu. Der gebildeten Emulsion lässt sich das entstandene Azid durch Aether entziehen, die ätherische Lösung wird mit stark verdünnter Sodalösung, sodann mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit dem 1½-fachen Volumen absoluten Alkohols 4 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels bleibt ein gelbliches, dickflüssiges Oel zurück, das unter 19 mm Druck bei 20° als farblose, auch in der Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit übergeht.

0.3087 g Sbst.: 0.7293 g CO<sub>2</sub>, 0.2140 g H<sub>2</sub>O. — 0.1998 g Sbst.: 11.0 ccm N (16°, 768 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 64.57, H 7.62, N 6.28.  
Gef. » 64.43, » 7.70, » 6.48.

Die Spaltung des Urethans erfolgt, wenn man dieses mit 3 Theilen Alkohol und 10 Theilen concentrirtem, wässrigem Ammoniak im Einschlussrohr 5 Stunden auf 180° erhitzt. Die Reaktionsmasse wird bis zur beginnenden Trübung eingedampft, angesäuert und zur Entfernung des Alkohols wiederholt ausgeäthert. Auf Zusatz von Natronlauge fällt aus der wässrigen Lösung die in Aether leicht lösliche Base aus, die sehr leicht Kohlensäure anzieht. Das *o*-Methoxyphenyl-äthylamin siedet unzersetzt bei 236—237° (Th. g. i. D.).

0.2018 g Sbst.: 15.9 ccm N (16°, 763 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>ON. Ber. N 9.27. Gef. N 9.22.

Leitet man in die trockne, ätherische Lösung der Base Salzsäuregas ein, so fällt das Chlorhydrat krystallinisch aus, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether in länglichen, prismatischen Tafeln vom Schmp. 141° erhalten wird.

0.1569 g Sbst.: 0.3304 g CO<sub>2</sub>, 0.1099 g H<sub>2</sub>O. — 0.1381 g Sbst.: 9.0 ccm N (18°, 766 mm). — 0.1617 g Sbst.: 0.1223 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>NOCl. Ber. C 57.60, H 7.46, N 7.46, Cl 18.93.  
Gef. » 57.43, » 7.78, » 7.58, » 18.78.

Das quaternäre Jodmethylat der Base, das sich auf die gleiche Weise darstellen lässt, wie dies oben beim *o*-Oxyphenyläthylamin beschrieben ist, krystallisirt in Nadeln vom Schmp. 209°.

0.1658 g Sbst.: 0.2736 g CO<sub>2</sub>, 0.0945 g H<sub>2</sub>O. — 0.2938 g Sbst.: 10.8 ccm N (15°, 739 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>NOJ. Ber. C 44.86, H 6.23, N 4.35.  
Gef. » 45.07, » 6.33, » 4.17.

Zur Umwandlung des Jodmethylates in *o*-Methoxystyrol werden 7 g Jodmethylat mit einer Lösung von 10 g Natrium in 160 ccm Alkohol 2 Stunden im Schiessrohr auf 100° erhitzt. Die stark nach Trimethylamin riechende, von Jodnatriumkrystallen durchsetzte Reaktionsflüssigkeit verdünnt man mit Wasser, säuert an und treibt mit Wasserdampf über. Das Destillat wird wiederholt ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und verdampft. Bei der Destillation des Aetherrückstandes geht das *o*-Methoxystyrol unter 18 mm Druck bei 82—83° (Th. g. i. D.) als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit über, die einen sehr charakteristischen, intensiven Geruch besitzt.

0.1085 g Sbst.: 0.3181 g CO<sub>2</sub>, 0.0728 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 80.60, H 7.46.  
Gef. » 80.00, » 7.45.

Die Substanz erwies sich identisch mit dem bereits von Perkin<sup>1)</sup> auf anderem Wege dargestellten Product. Das Oel polymerisirt sich sehr leicht, auch beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen. Weit rascher erfolgt diese Umwandlung in eine farblose, wachsartige Masse unter dem Einfluss von Säuren; es ist dies der Grund, weshalb die beabsichtigten Versuche, welche der Bildung des Methebenols aus dem ungesättigten Derivat analog verlaufen sollten, resultatlos blieben. Auch bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel bildeten sich feste Krusten, welche trotz des für derartige Fälle empfohlenen Zusatzes von Eisessig nicht in Lösung gingen und das Resultat (Ber. OCH<sub>3</sub> 23.1. Gef. OCH<sub>3</sub> 14.5) wesentlich beeinträchtigten.

Zur Gewinnung des *o*-Methoxystyrols, als Vergleichsubstanz nach der Methode von Perkin, gingen wir von der Cumarsäure aus, die wir auf die gleiche Weise, wie es bei der Melilotsäure oben beschrieben ist, mit Natronlauge und Dimethylsulfat mit einer Ausbeute von ca. 70 pCt. in den Methylcumarsäure-methylester verwandelten. Der Siedepunkt des Esters lag in Uebereinstimmung mit den Angaben von Perkin<sup>2)</sup> unter gewöhnlichem Druck bei 293—294°. Der Schmelzpunkt der daraus durch Verseifen mit Natronlauge in verdünnt-alkoholischer Lösung gebildeten Methylcumarsäure (*o*-Methoxyphenylacrylsäure) liegt bei 183—184°.

Da das Perkin'sche Verfahren, welches auf der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Methylcumarsäure beruht, uns wenig günstige Ausbeuten lieferte, versuchten wir, das *o*-Methoxystyrol nach der Methode von Grignard zu gewinnen.

Aus *o*-Methoxybenzaldehyd und Magnesiumjodmethyl konnte dabei in einer Ausbeute von ca. 65 pCt. das *o*-Methoxyphenylmethylcarbinol erhalten werden. Es bildet ein Oel von angenehmem Geruch, welches unter 17 mm Druck bei 124—126° (Th. g. i. D.) unzersetzt siedet.

0.1237 g Subst.: 0.3230 g CO<sub>2</sub>, 0.0901 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. » 71.21, » 8.09.

Versucht man, aus dem Carbinol durch Destillation bei gewöhnlichem Druck oder durch Einwirkung von anorganischen oder organischen Säuren Wasser abzuspalten, so werden wachsartige Producte erhalten, welche das Aussehen und den Geruch der Polymerisationsproducte des *o*-Methoxystyrols besitzen.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 39. 411 [1881].    <sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 39, 411 [1881].