

0.5992 g Sbst.: 0.4478 g HgS, 0.1620 g K₂SO₄.

HgC₂N₂ · 1 KOH. Ber. Hg 64.93, K 12.72.

Gef. » 64.43, » 12.14.

Ob noch alkalreichere Verbindungen existieren, und ob die Anlagerungsfähigkeit von Basen ihrer Alkalität parallel geht, wird die nähere Untersuchung lehren.

Eine sehr überraschende Beobachtung machten wir bei der Behandlung von fein gepulvertem Quecksilbercyanid mit gesättigter Kalilauge: 15 g Ätzkali alk. dep. in 10 g Wasser. Schon bei Zimmertemperatur wird bald gelbes Quecksilberoxyd sichtbar, und bei 40° tritt dieses sofort in Menge aus. Beim Verdünnen mit Wasser erfolgt wieder klare Lösung. Bringt man das gelbe Quecksilberoxyd-Cyanidlauge-Gemisch auf porösen Ton und läßt feuchte Luft Zutreten, so findet in dem Maße, als die Lauge eingesaugt wird, teilweise Wiedervereinigung von Oxyd und Cyanid zu basischem Oxycyanid statt.

Das Quecksilbercyanid wird also im Gegensatz zu der üblichen Ansicht von Kalilauge sofort angegriffen.

Die Vorstufe zu der schließlichen Spaltung ist die Anlagerung von Kaliumhydroxyd, womit eine Lockerung der Quecksilber-Cyanbindungen eintritt.

Auch Silbernitrat wird, wie vorhin erwähnt, an das Quecksilbercyanid prompt angelagert, während Silberacetat und Silbernitrit Cyan Silber niederschlagen. Doch ist es möglich, daß auch in diesen beiden Fällen zunächst Anlagerung der Silbersalze und dann sogleich Abspaltung von Cyansilber stattfindet, da ja Quecksilbercyanid in ganz ungewöhnlichem Grade die Fähigkeit hat, sich mit Salzen additionsweise¹⁾ zu verbinden.

58. R. Stoermer: Über eine bequeme Entalkylierungsmethode für Phenoläther.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 29. Januar 1908.)

Für gewisse Zwecke (vergl. die folgende Mitteilung) war die Herstellung von *o*-Oxybenzophenon notwendig, für das das gegebene Ausgangsmaterial *o*-Methoxybenzophenon (s. ebenda) war. Kostanecki und Edelstein²⁾ haben nun *o*-Oxyacetophenon aus seinem Methyläther durch längeres Kochen mit konzentrierter Salzsäure am

¹⁾ cf. Prussia, Gazz. chim. Ital. **28**, II, 113

²⁾ Diese Berichte **38**, 1507 [1905].

Rückflußkühler erhalten, doch war damit hier nicht die geringste Einwirkung zu bemerken, und beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 120° wurden nur wenige Procente *o*-Oxybenzophenon gewonnen. Löst man aber das Methoxyketon in der vierfachen Menge Eisessig und wendet anstatt der Salzsäure 48-prozentige Bromwasserstoffsäure an, und zwar soviel, daß keine Ausfällung des Ketons eintritt, so ist nach 1—1½-stündigem Kochen im offenen Kolben am Rückflußkühler alles glatt entalkyliert. Die zuerst beim Kochen klare Lösung scheidet bald ein gelbes Öl ab, das Phenolketon, das viel schwerer in dem Gemisch löslich ist, als der Methyläther. Gießt man danach in Wasser und extrahiert nach der Neutralisation durch Soda, mit Äther, so kristallisiert nach dem Abdunsten des Äthers der Rückstand sofort und ist ganz in Natronlauge löslich. Das *o*-Oxybenzophenon schmilzt bei 41°, wie von Heiber¹⁾, sowie Gräbe und Ullmann²⁾ angegeben, die es auf anderem Wege erhielten. Mit dem gleich guten Resultat werden 40—60 g Keton in zwei Stunden quantitativ entalkyliert.

Da, soviel mir bekannt, das Gemisch von Eisessig und Bromwasserstoffsäure nur gelegentlich³⁾ zu Entalkylierungszwecken benutzt worden ist und das Geheimnis der Entalkylierung von Phenoläthern offenbar in vielen Fällen nur darin besteht, daß sie und die Halogenwasserstoffsäure beide gelöst auf einander einwirken müssen, so habe ich eine Reihe von Phenoläthern mit verschiedenen Substituenten auf ihre Entalkylierbarkeit untersucht, worin mich die HHrn. E. Friderici und H. Altgelt wirksam unterstützt haben.

Da erfahrungsgemäß bei Anwesenheit negativer Substituenten die *o*-ständigen Methoxygruppen leichter verseift werden (vergl. das Verhalten der *o*-Nitrophenoläther gegen Alkalien), als die *m*- oder *p*-ständigen, so war zu vermuten, daß *p*- und *m*-Methoxybenzophenon schwerer verseifbar sein würden. Nach dem obigen Befund war es mir schon damals nicht zweifelhaft, daß die Angabe H. Kauffmanns⁴⁾, sein *o*, *m*-Dimethoxybenzophenon ginge bei partieller Verseifung in *m*-Oxy-*o*-methoxybenzophenon über:



auf einem Irrtum beruhen müsse. Das ist inzwischen von K. Auwers und E. Rietz⁵⁾ vor kurzem schon bewiesen worden, die Aluminium-

¹⁾ Diese Berichte **24**, 3685 [1891]. ²⁾ Diese Berichte **29**, 824 [1896].

³⁾ Vergl. z. B. K. Auwers, Ann. d. Chem. **357**, 89 [1907], der eine Reihe von besonders substituierten Phenylbenzyläthern so verseifen konnte.

⁴⁾ Ann. d. Chem. **344**, 46 [1906]. ⁵⁾ Diese Berichte **40**, 3515 [1907].

chlorid auf seine Wirkung als partielles Verseifungsmittel untersuchten. Ich habe diesbezügliche Versuche daher nicht mehr angestellt.

Wird *p*-Methoxy-benzophenon in Eisessig gelöst und, mit Bromwasserstoffsäure versetzt, am Rückflußkühler gekocht, so wird es nur wenig schwerer als die Orthoverbindung entalkyliert, und man erhält *p*-Oxybenzophenon¹⁾ vom Schmp. 135° in sehr guter Ausbeute.

Erheblich schwerer wird *m*-Methoxy-benzophenon entalkyliert. Es liefert das *m*-Oxybenzophenon vom Schmp. 116° in sehr reiner Form, aber nur in geringerer Menge. Das Methoxyketon wurde in sehr guter Ausbeute erhalten durch Einwirkung von *m*-Methoxybenzaldehyd auf Magnesiumjodbenzol und nachfolgende Oxydation des *m*-Methoxybenzhydrols (Schmp. 41°) mit Dichromat und Schwefelsäure²⁾.

Sind im Benzophenon zwei Methoxygruppen vorhanden, so werden beide verseift, wie folgender Versuch zeigt.

5 g *o*,*p*-Dianisyl-keton³⁾ werden mit 50 cem Eisessig und 10 cem Bromwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1.49 zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aus der alkalisch gemachten und mehrfach ausgeätherten Lösung fallen beim Ansäuern 85.7 % der Theorie an *o*,*p*-Dioxybenzophenon. Der Schmelzpunkt war nach dem Umkrystallisieren noch nicht ganz konstant, 138—141° statt 143—144°⁴⁾ bezw. 150—151°⁵⁾. Doch ergab die Analyse des Hrn. Altgelt, daß beide Methoxygruppen verseift waren.

0.2317 g Sbst.: 0.6168 g CO₂, 0.0993 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₃. Ber. C 72.90, H 4.67.

Gef. » 72.60, » 4.76.

Selbst in verdünntem Alkohol ist das Phenol leicht löslich.

Salicylaldehyd-methyläther verschmierte total bei den Verseifungsversuchen.

Anisol konnte leicht zu 85 % entalkyliert werden.

p-Brom-anisol⁶⁾ lieferte nach 2-stündigem Erhitzen 75 % Ausbeute an *p*-Bromphenol; *p*-Bromphenetol desgleichen 75 %.

p-Methoxy-acetophenon (*p*-Acetylanisol) lieferte nur 28.6 % Ausbeute an *p*-Oxyacetophenon, doch dürfte die Ausbeute bei längerer Behandlung sich steigern lassen

¹⁾ Smith, diese Berichte **24**, 4040 [1891].

²⁾ Vergl. A. Klages, diese Berichte **36**, 3588 [1903].

³⁾ Das *o*,*p*-Dimethoxybenzophenon wird in sehr guter Ausbeute erhalten, wenn man Magnesium-*p*-jodanisol auf Salicylaldehydmethyläther einwirken läßt und das (gut krystallisierende) Benzhydrol mit Bichromat und Schwefelsäure oxydiert. Schmp. 100°.

⁴⁾ Michael, Amer. Chem. Journ. **5**, 83 [1883].

⁵⁾ v. Baeyer, Ann. d. Chem. **354**, 178 [1907].

⁶⁾ Autenrieth und Mühlhlinghaus, diese Berichte **39**, 4098 [1906].

o-Brom-anisol (bequem aus *o*-Anisidin darstellbar) ergab nach 4-stündigem Kochen 67.8 % an reinem *o*-Bromphenol, so daß dies rein bisher immer noch schwer zugängliche Phenol nunmehr leicht zu gewinnen ist.

Anissäure wird ebenfalls leicht in *p*-Oxybenzoesäure übergeführt. 5 g in 50 ccm Eisessig mit 10 ccm Bromwasserstoffsäure gekocht, ergaben nach 2 Stunden 48 % der Oxysäure, die durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser von dem Methyläther getrennt wurde.

Vanillin, in derselben Weise behandelt, liefert nach 2 Stunden 38 % Ausbeute an Protocatechualdehyd vom Schmp. 149°, der vom Vanillin durch Toluol getrennt werden kann.

p-Anisyl-phenyl-propylen¹⁾, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}:\text{CH} \cdot \text{CH}_3$, (5 g) in 20 g Eisessig mit soviel Bromwasserstoffsäure versetzt, daß keine Fällung eintrat, und 4 Stunden erhitzt, ergab 1.5 g öliges Oxydiphenylpropylen, das durch Methylieren sofort wieder den krystallisierten Methyläther vom Schmp. 54° zurück lieferte.

Ein Dianisyl-äthylen, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}:\text{CH}_2$, verschmierte indessen bei dem Versuche, es zu verseifen.

Aus diesen Versuchen, die sich gewiß noch in mancher Hinsicht verbessern lassen werden, geht zur Genüge hervor, daß Bromwasserstoff-Eisessig häufig ein gutes Entalkylierungsmittel darstellen dürfte; doch sei ausdrücklich bemerkt, daß mit Bromwasserstoffgas gesättigter Eisessig durchaus nicht so günstig wirkt, wie die genannte Mischung. Es ist in mehreren Fällen festgestellt worden, daß eine solche Lösung fast nicht oder in viel geringerem Grade entalkylierend wirkte.

Rostock, im Januar 1908.

59. R. Stoermer und E. Friderici: Über stereoisomere β -Arylzimtsäuren.

I. Phenyl-methyläther-cumarsäure und -cumarinsäure.

(III. Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock über geometrisch-isomere Derivate des Diphenyläthylens.)

(Eingegangen am 29. Januar 1908.)

In den beiden ersten Mitteilungen über geometrisch-isomere Derivate des Diphenyläthylens²⁾ ist über eine Reihe von stereoisomeren Halogenderivaten des monosubstituierten Diphenyläthylens berichtet worden, die bald durch weitere Mitteilungen vervollständigt werden wird. Die

¹⁾ Diese Berichte 37, 228 [1904].

²⁾ Diese Berichte 37, 4163 [1904] und Ann. d. Chem. 342, 1 [1905].