

**63. K. Fries und G. Fickewirth: Über *o*-Vinyl-phenole.**

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 22. Januar 1908.)

Gelegentlich einer Untersuchung in der Cumarinreihe haben wir auch das Verhalten einiger Cumarsäuren beim trocknen Erhitzen geprüft. Wir hofften, zu *o*-Vinylphenolen zu gelangen, die für uns vor allem wegen des Studiums der Pseudohalogenide und *o*-Methylenchione Interesse haben. Die Versuche waren erfolgreich.

Über das Verhalten der *o*-Cumarsäure beim Erhitzen über den Zersetzungspunkt liegen zwei Angaben vor. Nach Zwenger<sup>1)</sup> wird sie weitgehend zerlegt und liefert im Destillat Phenol. Kunz-Krause<sup>2)</sup> findet, daß bei vorsichtigem Erhitzen der Säure nahezu die der Theorie entsprechende Menge Kohlensäure abgespalten wird; es hinterbleibt eine glasartige Masse, in der er das *o*-Vinylphenol vermutet. Die Angabe von Zwenger haben wir nicht bestätigen können, dagegen stimmen unsere Beobachtungen, soweit es sich um die äußeren Erscheinungen handelt, mit denen von Kunz-Krause überein. Das nach der Kohlensäureabspaltung zurückbleibende Produkt ist aber nicht das *o*-Vinylphenol, sondern ein Polymerisationsprodukt desselben. Es ist alkaliunlöslich und erleidet bei der Destillation, auch unter vermindertem Druck, eine weitgehende Zersetzung.

Wir haben nun gefunden, daß man die Polymerisation des beim Erhitzen der *o*-Cumarsäure zuerst entstehenden *o*-Vinyl-phenols vermeiden kann, wenn man die Zersetzung unter stark vermindertem Druck vornimmt. Man erhält dann das monomolekulare Styrolderivat als eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem Krystallbrei langer Nadeln erstarrt. Das kräftig phenolartig riechende *o*-Vinylphenol ist nicht lange haltbar. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüssigt es sich nach einigen Tagen, es erleidet Polymerisation.

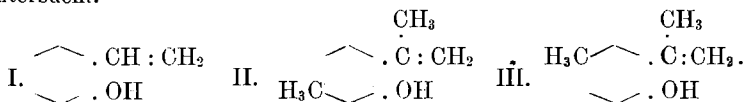
In Eisessig- oder Chloroformlösung nimmt es auch bei tiefen Temperaturen begierig Brom auf. Gibt man das Halogen rasch und im Überschuß zu, dann scheidet sich das *o, p*-Dibrom-*o*-vinyl-phenol-dibromid (IV) aus, das die charakteristischen Eigenschaften der *o*-Pseudobromide zeigt.

Außer dem *o*-Vinylphenol selbst haben wir noch zwei Abkömmlinge desselben, das 1.4-Dimethyl-2-oxy-styrol (II) und das

---

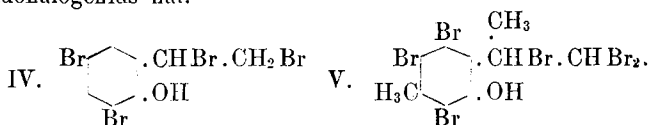
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. Suppl. **8**, 25 [1872]. <sup>2)</sup> Arch. d. Pharm. **236**, 561 [1898].

1<sup>1</sup>.5-Dimethyl-2-oxy-styrol (III) dargestellt und etwas näher untersucht.



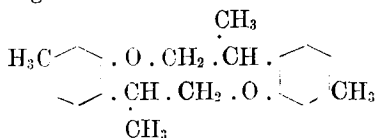
Beide wurden, wie das Vinylphenol, aus den entsprechenden Cumarsäuren erhalten. Die Zersetzung und die darauf folgende Destillation kann man hier aber, ohne Schaden, bei Atmosphärendruck ausführen. Die in der Seitenkette methylierten *o*-Vinylphenole haben nicht mehr den scharfen Phenolgeruch der einfachen Verbindung, der Geruch erinnert vielmehr an den des Hydrocumarins.

Das 1<sup>1</sup>.4-Dimethyl-2-oxy-styrol (II) wird durch Bromieren in Eisessiglösung in ein bereits von v. Baeyer und Seuffert<sup>1)</sup> bei der Bromierung des Mentbons erhaltenes Hexabromderivat des Thymols (V) übergeführt, das wieder ganz den Charakter eines *o*-Pseudohalogenids hat.



Wie das Vinylphenol selbst, so gehen auch die methylierten Verbindungen beim Stehen allmählich in Polymere über. Die Geschwindigkeit der Polymerisation steigt mit zunehmender Belichtung und zunehmender Temperatur. Andererseits findet bei hohen Temperaturen, namentlich in Dampfform, Entpolymerisation statt. Die Polymerisationsprodukte sind dimolekular. Daß es sich nicht um Lösungen höher molekularer Verbindungen in den einfachen Styrolderivaten handelt, läßt sich einwandfrei am 1<sup>1</sup>.4-Dimethyl-2-oxy-styrol (II) zeigen. Die Verhältnisse liegen hier besonders günstig, indem die polymere Form mit einem Molekül Äther in prachtvollen Krystallen auftritt und sich so leicht vollkommen reinigen läßt. Unter vermindertem Druck destilliert die dimolekulare Verbindung ohne Zersetzung bei konstanter Temperatur; bei der Destillation unter Atmosphärendruck wird sie dagegen zur Hauptsache entpolymerisiert.

Auffallend ist die Alkaliunlöslichkeit der dimolekularen Dimethyl-*o*-oxystyrole. Die Hydroxylgruppe muß sich also irgendwie an der Polymerisation beteiligen. Ob Konstitutionsformeln wie



<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 40 [1901].

uns ein richtiges Bild der hier waltenden Verhältnisse geben, halte ich für zweifelhaft, wenn die Formel auch, neben der Alkaliunlöslichkeit, der vergleichsweise großen Indifferenz der dimolekularen Oxystyrole gegen Brom Rechnung trägt und auch die leichte Entpolymerisation verstehen läßt. Mit der Annahme einer derartigen Formel ist aber die Vorstellung verknüpft, daß die Polymerisation der *o*-Oxystyrole ein von der der einfachen Styrole verschiedenartiger Vorgang sei, was wenig wahrscheinlich ist.

### Experimenteller Teil.

#### *o*-Vinyl-phenol (*o*-Oxy-styrol) (I).

Trockne, reine *o*-Cumarsäure wird unter ca. 15 mm Druck in einem Destillierkolben im Ölbad langsam erhitzt. Wenn die Temperatur des Bades 200° überschreitet, beginnt die Zersetzung der Säure und es destilliert eine farblose Flüssigkeit über. Man destilliert solange, bis das Thermometer im Hals des Destillierkolbens auf ca. 120° steigt. Im Kolben bleibt eine bräunlich gefärbte, harzige Masse zurück, die beim Erkalten glashart wird; sie besteht hauptsächlich aus polymerem *o*-Vinylphenol. Das in der Vorlage befindliche einfache *o*-Vinylphenol wird zur Reinigung nochmals unter vermindertem Druck destilliert. Es zeigt bei 15 mm Barometerstand den Sdp. 108°, Versucht man, es unter Atmosphärendruck zu destillieren, so tritt weitgehende Zersetzung ein; es bilden sich rot und violett gefärbte Harze.

Das *o*-Vinylphenol wird beim Abkühlen leicht fest. Die langen, flachen Nadeln, die es beim Erstarren bildet, schmelzen bei 29°. Die Ausbeute beträgt ca. 50 % der Theorie.

0.1971 g Sbst.: 0.5735 g CO<sub>2</sub><sup>1)</sup>, 0.1264 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O. Ber. C 79.96, H 6.71.

Gef. » 79.35, » 7.17.

0.1794 g Sbst. gaben in 29.63 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.245°.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O. Ber. M 120. Gef. M 124.

In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst sich das *o*-Vinylphenol leicht auf. Aus der Lösung in wäßrigen Alkalien wird es bereits durch Kohlensäure wieder gefällt. Mit konzentrierter Schwefelsäure bildet es ein hellrotes Harz, daß sich nur in einem großen Überschuß der Säure löst.

<sup>1)</sup> Der Kohlenstoffgehalt der einfachen Vinylphenole wurde, trotz zahlreicher, in verschiedenartiger Weise ausgeführter Analysen, durchweg etwas zu niedrig gefunden.

Das feste Styrolderivat beginnt nach mehrtägigem Stehen zu erweichen und wird schließlich flüssig, indem sich eine Lösung von polymerem *o*-Vinylphenol in der einfachen Verbindung bildet. Bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich im Dunkeln, schreitet die Polymerisation nur außerordentlich langsam voran. Durch Erwärmen im Wasserbad wird sie hingegen sehr beschleunigt. Das hierbei entstehende Produkt ist glashart und alkalilöslich.

0.1493 g Sbst. gaben in 31.11 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.09°.

$(C_8H_8O)_2$ . Ber. M 241. Gef. M 267.

Wir haben die dimolekulare Verbindung nicht reinigen können. Sie bildet kein kristallisierendes Derivat und erleidet bei der Destillation, auch unter stark vermindertem Druck, eine ähnliche Zersetzung, wie das einfache Oxystyrol bei gewöhnlichem Druck. Anscheinend bestehen noch höhere Polymerisationsprodukte des *o*-Vinylphenols. Die Versuche hierüber sind noch nicht abgeschlossen.

Zur Charakterisierung des *o*-Vinylphenols eignet sich die in alkalischer Lösung mit Bromessigsäure leicht entstehende *o*-Vinylphenoxyessigsäure  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH:CH}_2 \\ \text{O.CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{matrix}$ . Aus Benzol kristallisiert sie in flachen Stäbchen, die bei 137° schmelzen.

0.1673 g Sbst.: 0.4119 g CO<sub>2</sub>, 0.0848 g H<sub>2</sub>O.

$C_{10}H_{10}O_3$ . Ber. C 67.31, H 5.66.

Gef. » 67.15, » 5.67.

*o',p'*-Dibrom-*o*-vinylphenol-dibromid (IV). Eine Lösung von 1 Teil *o*-Vinylphenol in 7 Teilen Eisessig wird unter Kühlung rasch mit 5 Teilen Brom versetzt. Nach einstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet man das überschüssige Brom und den größten Teil des Eisessigs, saugt den ausgeschiedenen Krystallbrei ab und kristallisiert das trockne Bromprodukt aus Benzin um. Kleine, derbe Kryställchen, die bei 105° schmelzen.

0.2012 g Sbst.: 0.1602 g CO<sub>2</sub>, 0.0318 g H<sub>2</sub>O. — 0.1910 g Sbst.: 0.3280 g AgBr.

$C_8H_6Br_4O$ . Ber. C 21.92, H 1.39, Br 73.04.

Gef. » 21.72, » 1.77, » 73.08.

Die Bromverbindung zeigt das Verhalten der Pseudobromide. Sie wird durch Alkali und Soda bereits bei gewöhnlicher Temperatur verändert. Schüttelt man eine Äther- oder Benzinlösung des Pseudobromids mit wässriger Soda, so tritt intensive Gelbfärbung ein; es bildet sich ein Methylenchinon, das aber rasch weiter in Reaktion tritt. Auch mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Alkohol erleidet das Bromid eine Umwandlung.

4.1<sup>1</sup>-Dimethyl-2-oxy-styrol (II).

Wird die 4.1<sup>1</sup>-Dimethyl-cumarsäure<sup>1)</sup> über ihren Zersetzungspunkt erhitzt, so spaltet sie Kohlensäure ab, und es hinterbleibt ein Öl, das bei der Destillation zum größten Teil zwischen 215—220° übergeht. Bei nochmaliger Destillation dieser Fraktion erhält man das 4.1<sup>1</sup>-Dimethyl-2-oxy-styrol als eine konstant bei 217° siedende Flüssigkeit.

0.1768 g Sbst.: 0.5206 g CO<sub>2</sub>, 0.1336 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 81.03, H 8.16.

Gef. » 80.31, » 8.45.

Der in Alkalien unlösliche Destillationsrückstand wird beim Erkalten zähe: er ist ein Polymerisationsprodukt des Dimethyloxystyrols. Dieselbe polymere Verbindung entsteht auch aus dem einfachen Styrolerivat bei längerem Stehen, namentlich in der Wärme. Rasch bildet sie sich beim Kochen mit wäßriger Salzsäure. Mit etwas Äther verrieben, wird sie unter Ätheraufnahme krystallinisch. Aus wenig Äther krystallisiert das ätherhaltige Polymerisationsprodukt in prachtvollen, derben, oft mehrere Gramme schweren Krystallen. Diese verlieren beim Liegen an der Luft oder rascher im Vakuumexsiccator den Krystalläther, und es hinterbleibt das reine polymere 4.1<sup>1</sup>-Dimethyl-2-oxy-styrol als weißes Pulver.

0.8782 g der Ätherverbindung verloren 0.2068 g Äther.

(C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O)<sub>2</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O. Ber. 0.2195 g (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O.

0.1191 g Sbst.: 0.3524 g CO<sub>2</sub>, 0.0869 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O)<sub>2</sub>. Ber. C 81.03, H 8.16.

Gef. » 80.70, » 8.16.

0.1853 g Sbst. gaben in 20.80 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.15°.

(C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O)<sub>2</sub>. Mol.-Gew. Ber. 292. Gef. 297.

Das feste Polymerisationsprodukt schmilzt zwischen 72 und 74° zu einer beim Erkalten wieder zähe werdenden Flüssigkeit, die auch auf Zusatz der festen Form nicht mehr erstarrt. Beide Formen der polymeren Verbindung geben mit Äther sofort das krystallisierende Ätheradditionsprodukt zurück.

Unter vermindertem Druck destilliert das dimolekulare Dimethyloxystyrol unzersetzt, es geht bei 15 mm konstant bei 232° über als helle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die beim Erkalten sofort wieder zähe wird.

Führt man die Destillation unter gewöhnlichem Druck aus, so tritt Entpolymerisation ein. Das Thermometer steigt allmählich

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 875 [1906].

von 230—300°; bei der nochmaligen Fraktionierung geht aber das Destillat zur Hauptsache zwischen 215—220° über. Es besteht aus der einfachen Oxystyrolverbindung.

0.2624 g Sbst. gaben in 22.17 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.501°.

$C_{10}H_{12}O$ . Mol.-Gew. Ber. 148. Gef. 161.

In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich sowohl das monomolekulare, wie das dimolekulare Produkt mit rotbrauner Farbe.

Behandelt man die einfache Styrolverbindung in Eisessiglösung mit einem großen Überschuß von Brom, so entsteht ein Pseudobromid, das bereits von v. Baeyer und Seuffert beschriebene Hexabromthymol (V). Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 152° (v. Baeyer und Seuffert 148—149°).

0.1566 g Sbst.: 0.2817 g AgBr.

$C_{10}H_8Br_6O$ . Ber. Br 76.92. Gef. Br 76.56.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkalischer Lösung gibt das Dimethyloxystyrol Thymol.

#### 5.1<sup>1</sup>-Dimethyl-2-oxy-styrol (III).

Dieser *o*-Vinylphenolabkömmling wird in derselben Weise wie sein vorher beschriebenes Isomeres aus der 5.1<sup>1</sup>-Dimethyl-*o*-cumarinsäure (Schmp. 138°) gewonnen. Der Siedepunkt liegt bei 217°.

0.2328 g Sbst.: 0.6887 g CO<sub>2</sub>, 0.1704 g H<sub>2</sub>O.

$C_{10}H_{12}O$ . Ber. C 81.03, H 8.16.

Gef. » 80.68, » 8.18.

Die Benzoylverbindung, nach der Schotten-Baumanschen Methode dargestellt, krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in schiefwinkligen Tafeln, die bei 49° schmelzen.

0.1712 g Sbst.: 0.5072 g CO<sub>2</sub>, 0.1010 g H<sub>2</sub>O.

$C_{17}H_{16}O_2$ . Ber. C 80.91, H 6.40.

Gef. » 80.78, » 6.59.

Das 5.1<sup>1</sup>-Dimethyl-2-oxy-styrol zeigt dieselben Polymerisationserscheinungen wie sein Isomeres. Die polymere Modifikation gibt aber merkwürdigerweise keine krystallisierende Ätherverbindung und konnte darum nicht vollkommen frei von dem einfachen Derivat erhalten werden.

0.1493 g Sbst. gaben in 31.11 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.09°.

$(C_{10}H_{12}O)_2$ . Mol.-Gew. Ber. 296. Gef. 267.

Bei der Destillation unter Atmosphärendruck wird das dimolekulare Styrolderivat wieder größtenteils in die einfache Verbindung gespalten. Beide lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tieferer Farbe.

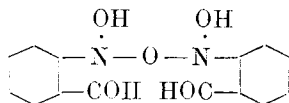
#### 64. Gustav Heller und Apostolos Sourlis: Über eine neue Reduktionsstufe der Nitrogruppe. II.

[Mitteilung aus dem Laborat. für Angew. Chemie von E. Beckmann zu Leipzig.]

(Eingegangen am 29. Januar 1908.)

Die erste Mitteilung über diesen Gegenstand<sup>1)</sup> ist die Veranlassung zur Publikation einer interessanten Arbeit von seiten E. Bambergers gewesen<sup>2)</sup>. Er hat durch sehr vorsichtige Reduktion von *o*-Nitrobenzaldehyd mittels Zinkstaub und Salmiak in ätherisch-wässriger Lösung eine Verbindung erhalten, welche als erstes Reduktionsprodukt dieses Aldehyds angesehen werden muß, und der er die Bezeichnung »Agnotobenzaldehyd« beilegt.

Der Bruttozusammensetzung nach könnte dieses Produkt ein Anhydrid des Dihydroxylaminobenzaldehyds von der Formel



sein, und Bamberger zieht dieses Symbol auch in Betracht; aber aus diesen Versuchen die Priorität der Darstellung einer Dihydroxylaminverbindung herleiten zu wollen, muß als ausgeschlossen bezeichnet werden, da sich aus den Eigenschaften der Substanz ergibt, daß sie eine Molekularverbindung von 1 Molekül *o*-Nitrobenzaldehyd mit 1 Molekül *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd ist; denn sie wird außerordentlich leicht, schon durch Erhitzen mit Wasser, oder von verdünnten Säuren sogar bei gewöhnlicher Temperatur in die Komponenten gespalten, von denen die eine natürlich als Anhydrierungsprodukt, Anthranil, erscheint. Läge ein wirkliches Dihydroxylaminderivat vor, so sollte man erwarten, daß durch Säuren Salzbildung erfolgte, entsprechend der basischen Natur der Dihydroxylaminverbindungen, wie sie bei dem Derivat des Mandelsäurenitrils nachgewiesen wurde. Auch in den übrigen Eigenschaften des Agnotobenzaldehyds ist keine Analogie mit jener Substanz vorhanden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 2339 [1906].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 4252 [1906].