

348. A. Wohl und E. Berthold: Über die Darstellung der aromatischen Alkohole und ihrer Acetate.

[Mitteilung aus dem Organisch-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 28. Juni 1910.)

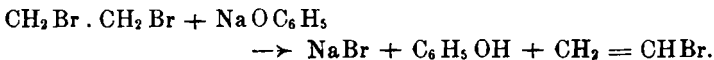
Die aromatischen Alkohole und insbesondere ihre Acetate haben als Geruchsstoffe technische Bedeutung.

Vor einigen Jahren hatte Grignard¹⁾ eine Darstellung des Phenyläthylalkohols beschrieben, die auf folgender Reaktionsfolge beruht:

Äthylbromid wird in Bromphenetol, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, übergeführt, dieses durch Umsetzen mit Phenylmagnesiumbromid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Mg} \cdot \text{Br}$, in den Phenyläther des Phenyläthylalkohols, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, der Äther durch Bromwasserstoff in Eisessig unter Druck in Bromäthyl-benzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, und dieses durch Magnesium und Sauerstoff in den Phenyläthylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. Einer Anregung aus der Technik folgend, haben wir diese Reaktionsfolge nachgearbeitet und dabei einige Beobachtungen gemacht, über die näher berichtet werden soll.

1. Darstellung von Bromphenetol.

Der halbseitige Ersatz des Broms im Äthylbromid durch die Phenoxygruppe bietet ein in vielen Fällen anwendbares Mittel, um mittels des verbleibenden Broms den Äthylrest in andere Verbindungen einzuführen und dann die Phenoxygruppe beliebig weiter zu verändern. Aus diesem Grunde ist die Einwirkung von Phenolnatrium auf Äthylbromid vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen²⁾. Aber es gelang niemals, höhere Ausbeuten zu gewinnen als etwa 20 % der Theorie auf umgesetztes Äthylbromid. Es wurde dabei meist Alkohol, aber auch Xylol als Lösungsmittel angewendet. Die Ursache der geringen Ausbeuten liegt weniger in der Bildung des Diphenoläthers als in dem Auftreten von Vinylbromid entsprechend der Gleichung:



Die letztere Reaktion tritt nun sehr zurück, wenn man das Äthylbromid unter gutem Rühren mit wässrigen Phenolsalz-

¹⁾ Compt. rend. **188**, 1048.

²⁾ Vergl. Journ. f. prakt. Chem. [2] **24**, 241. Journ. Chem. Soc. **69**, 165. Diese Berichte **24**, 3232 [1891]; **30**, 810 [1897].

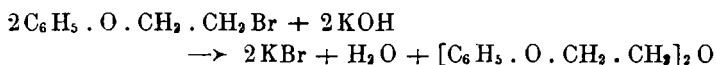
Lösungen behandelt, und wenn man weiter das Phenolsalz oder das zu seiner Bildung erforderliche Alkali der Reaktionsmasse im Verlaufe von 8—10 Stunden allmählich zugibt.

Für die Darstellung der entsprechenden Chlorverbindungen muß man wegen des niedrigen Siedepunktes des Äthylenchlorids zweckmäßig unter Druck arbeiten, und da so beim Arbeiten im Laboratoriumsmaßstabe die Möglichkeit fortfiel, das Alkali allmählich zuzugeben, sank die Ausbeute auf 48 %; im Rührautoklaven bei allmählichem Zufluß des Alkali dürfte die Ausbeute erheblich besser werden. Mit den Homologen des Phenols, Guajacol, Eugenol verläuft die Reaktion etwas weniger günstig als beim Phenol. Von negativ substituierten Phenolen wurden *p*-Nitrophenol, *o*-Nitrophenol und Dinitrophenol-1.2.4 der gleichen Behandlung unterworfen. Hierbei wurde festgestellt, daß der β -Brom-*p*-nitrophenyläther in der gleichen Menge entsteht, wie ihn Weddige¹⁾ aus den Komponenten mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung erhielt, das heißt, in etwa 52 % Ausbeute.

Beim *o*-Nitrophenol und 1.2.4-Dinitrophenol dagegen ergab die Menge des unveränderten Äthylenbromids, daß die Reaktion nur in ganz geringem Umfange stattgefunden hatte.

Dieses negative Ergebnis scheint somit durch die orthoständige Gruppe bedingt zu sein. So war es z. B. auch nicht möglich, aus dem 1-Brom-2-naphthol den entsprechenden β -Bromäthyläther darzustellen.

Die beim Phenol, Guajacol und Eugenol erhaltenen Bromphenol-ester sind auf ihr Verhalten gegen Alkali untersucht worden. Durch Erhitzen mit fein gepulvertem festen Kali werden sie einerseits unter Bromwasserstoff-Abspaltung in Vinyläther des Phenols zerlegt, andererseits werden entsprechend der Gleichung:



Phenol-äthylenäther gebildet. Die Bildung von Äthern durch Einwirkung von Alkali auf Halogenverbindungen ist nicht ganz neu, aber doch sehr selten beobachtet worden; auffällig ist die Beständigkeit des Phenolrestes unter diesen Bedingungen, unter denen man das Auftreten beträchtlicher Mengen Phenolalkali hätte erwarten sollen. Diese Haftfestigkeit der Phenoxygruppe bleibt aber nicht bestehen, wenn das Natrium in das Molekül selbst eintritt. Läßt man metallisches Natrium auf eine ätherische oder benzolische Lösung

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 24, 254/246.

des Bromphenetols wirken, so erfolgt glatt Zerlegung entsprechend der Gleichung:

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br} + 2\text{Na} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \text{O Na} + \text{Na Br} + \text{C}_2\text{H}_4,$$

wohl weil primär eine Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Na}$ entsteht.

Das wurde beobachtet bei dem Versuch, Bromphenetol mit Brombenzol durch Natrium zu kuppeln.

2. Darstellung des ω -Phenyl-phenetols (Phenyl-phenäthyläther), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Die von Grignard (loc. cit.) gegebene Vorschrift beruht darauf, das Bromphenylmagnesium vom Äther durch Abdestillieren zu befreien und den Rückstand mit Bromphenetol im Ölbad auf 140° zu erhitzen. Dabei tritt eine plötzliche und so stürmische Umsetzung ein, daß der Versuch in etwas größeren Mengen nicht ausführbar ist. Auch bei kleineren Mengen steigt die Temperatur über 180° , und ein Teil der Phenylmagnesiumverbindung wird dabei in anderer Richtung zersetzt, so daß dieses Produkt in einem Überschuß, der das Dreifache der theoretischen Menge beträgt, genommen werden muß, wenn die von Grignard angegebenen Ausbeuten auch nur annähernd erreicht werden sollen.

Dagegen verläuft der Vorgang in jedem beliebigen Maßstabe gleichmäßig und mit einer Ausbeute von 70% der Theorie, wenn man aus der Bromphenylmagnesiumlösung den Äther bei 110° im Vakuum abdestilliert, dann Xylol hinzufügt und 48 Stunden im Ölbad auf den Siedepunkt des Gemisches erhitzt.

3. Überführung von Phenyläthern in Säureester.

Die Verseifung von Phenoläthern ist bisher meist so, wie es oben von Grignard angegeben ist, ausgeführt worden, durch Halogenwasserstoffsäuren unter Druck. Wir haben gefunden, daß die Abspaltung des Phenols sehr bequem ausgeführt werden kann durch Kochen mit Eisessig bei Gegenwart von Schwefelsäure, wobei der Alkohol im wesentlichen in das zugehörige Acetat umgewandelt wird. Beispielsweise wird das Phenylphenetol durch 48-stündiges Kochen mit der doppelten Menge Eisessig und der halben 70-prozentigen Schwefelsäure mit einer Ausbeute von 65—70% der Theorie in das als Geruchsstoff wertvolle Phenyläthylacetat übergeführt. Im Anschluß an die oben beschriebenen Versuche sind dann noch einige andere Wege, die zum Phenyläthylalkohol und seinen Homologen führen, geprüft worden.

Die Reduktion des Benzylcyanids, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, durch Natrium und Alkohol liefert 50% der Theorie an Phenyläthylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot$

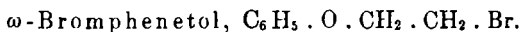
$\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. Dieses läßt sich durch Umsetzung mit salpetriger Säure mit etwa 38 % Ausbeute in den Phenyläthylalkohol überführen. Das Verfahren ist also anderen bekannten Wegen gegenüber kaum verwertbar.

Das nächste Homologe des Phenyläthylalkohols, der Hydratropaalkohol, wollten wir aus dem nach Claisens¹⁾ Vorschritt zugänglichen Hydratropaaldehyd durch Reduktion bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure darstellen, um so direkt das Acetat des Alkohols zu erhalten. Dabei zeigte sich, daß mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart einer Spur Schwefelsäure der Hydratropaaldehyd in der Hitze unter Abspaltung von 1 Mol. Essigsäure aus dem Diacetat das zugehörige Vinylacetat liefert.

Eine ähnliche Beobachtung hatte beim Phenylacetaldehyd unter Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat kurz zuvor Semmler²⁾ beschrieben. Es ist infolgedessen an dem Produkt nur festgestellt worden, daß diese ungesättigten Acetate nach der vor einiger Zeit von Willstätter³⁾ empfohlenen Reduktionsmethode mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platin leicht 2 Atome Wasserstoff aufnehmen und so in die Acetate der zugehörigen gesättigten Alkohole übergehen.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung von Bromphenetol und Homologen und Einwirkung von Alkali auf die entstandenen Verbindungen.



Zu einem Gemisch von 14 g Phenol (0.15 Mol.), 15 ccm Äthylbromid (0.175 Mol.) und 50 ccm Wasser, im Ölbade unter Rückfluß und kräftigem Rühren auf 100—105° erhitzt, wurde 0.1 Mol. 4-fachnormaler Natronlauge stündlich in Portionen von 0.01 Mol. zugegeben. Nach dem Erkalten wurde von geringen Verunreinigungen durch Absaugen befreit und die schwere dunkle Ölschicht von der wäßrigen Schicht getrennt. Die durch Ausschütteln der wäßrigen Flüssigkeit erhaltenen ätherischen Extrakte wurden mit dem Öl vereinigt und das Ganze viermal mit stark verdünnter Natronlauge zur Entfernung unveränderten Phenols, darauf mit Wasser gewaschen. Man tut gut, das Öl in viel Äther aufzunehmen, da sich sonst beim Ausschütteln mit Alkali sehr störende Emulsionen bilden. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wurde das braune zurückbleibende, leicht bewegliche Öl der Destillation im Vakuum von 8—10 mm unterworfen (stets unter Anwendung einer Kolonne).

¹⁾ Diese Berichte **38**, 701 [1905].

²⁾ Diese Berichte **42**, 584 [1909].

³⁾ Diese Berichte **41**, 1477 [1908].

Der bis 111° aufgefangene Vorlauf besteht aus unverändertem Äthylenbromid und eventl. noch etwas Phenol, während von 112—120° bei einer Badtemperatur von 125—140° reines Bromphenetol in Ausbeute von 59% der Theorie übergeht.

Nochmals destilliert, zeigte es den Sdp. 114—117° (10 mm Druck). Bei 7 mm Druck sott es zwischen 108—110°; beim Unterkühlen erstarrt die wasserhelle, schwere Flüssigkeit zu rein weißen warzenförmigen Krystallen vom Schmp. 32—33°.

ω -Chlorphenetol, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 Cl$.

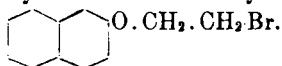
0.15 Mol. Phenol, 0.1 Mol. festes Natriumhydroxyd, 100 ccm Wasser und 0.15 Mol. (11.6 ccm) Äthylenchlorid wurden 17 Stunden im Schüttelbad von 110° erhitzt. Die Verarbeitung ist die gleiche, wie beim Bromphenetol. Das in Ausbeute von 48.4% erhaltene ω -Chlorphenetol sott bei 100—102° (12 mm) und erstarrte beim Abkühlen in undeutlich ausgebildeten Prismen vom Schmp. 27—28°. Wurde nicht unter Druck gearbeitet, sondern nach dem gleichen Modus, wie beim Bromphenetol, so erreichte die Ausbeute nur 35%.

0.1998 g Sbst.: 0.4464 g CO_2 , 0.1041 g H_2O .

C_8H_9OCl . Ber. C 61.33, H 5.81.

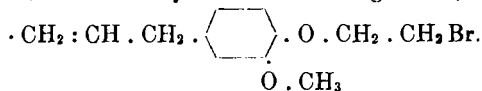
Gef. » 60.93, » 5.84.

β -Bromäthyläther des 2-Oxy-naphthalins,



Diese schon von Kolbe¹⁾ in alkoholischer Lösung der Komponenten ohne Angabe der Ausbeute dargestellte Substanz erhielten wir aus 0.15 Mol. Naphthol und 0.15 Mol. Äthylenbromid in 0.1 Mol. Natriumhydrat und 50 ccm Wasser bei 24-stündigem Rühren unter Rückfluß in einem Ölbad von 100—110° in 40% Ausbeute. Aus absolutem Alkohol weiße dünne Blättchen vom Schmp. 96°.

β -Bromäthyläther des Eugenols,



23 ccm (0.15 Mol.) Eugenol, 15 ccm Äthylenbromid (0.15 Mol.), 100 ccm Wasser und 0.1 Mol. Natriumhydrat wurden 48 Stunden unter Rückfluß im Ölbad von 120—130° stark gerührt. Die schwere, braungelbe, ziemlich klare Ölschicht wurde abgezogen und mit 3 durch Ausäthern der wäßrigen Schicht erhaltenen ätherischen Extrakten

¹⁾ Diese Berichte 13, 1954 [1880].

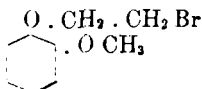
vereinigt. Nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wurde das restierende braunrote Öl bei vermindertem Druck fraktioniert. Der bei einem Druck von 7 mm zwischen 160 und 170° (Ölbad 200—220°) als schwach gelbliche, dicke Flüssigkeit aufgefangene Bromäthyläther des Eugenols erstarrte im Kältegemisch zu einer schwach gelblichen, krystallinischen Masse vom Rohschmelzpunkt 25—27°. Aus verdünntem Alkohol weiße, schlecht definierbare Krystalle vom Schmp. 26—27°.

Die Fraktion 130—160° (7 mm) erstarrt nach Impfen im Kältegemisch ebenfalls partiell, aber nur vorübergehend, und enthält noch kleine Mengen des gewünschten Bromäthers. Gesamtausbeute ca. 25 %.

0.2402 g Sbst.: 0.4655 g CO₂, 0.1226 g H₂O.

C₁₂H₁₅O₂Br. Ber. C 53.11, H 5.59.

Gef. » 52.85, » 5.72.

β-Bromäthyläther des Guajacols, 

Dieser Körper wurde aus 18.6 g (0.15 Mol.) Guajacol, 15 ccm (0.15 Mol.) Äthylbromid, 0.1 Mol. Natriumhydrat und 100 ccm Wasser durch 24-stündiges Rühren unter Rückfluß im Ölbad von ca. 120° dargestellt und, wie bei dem entsprechenden Eugenolderivat beschrieben, verarbeitet. Nach einem Vorlauf bis 130° (7 mm) in Gesamtmenge von ca. 20 g, der Äthylbromid und Guajacol enthält, ging der Bromäther bei 135—140° (7 mm) in Menge von 8.4 g als weiße, klare Flüssigkeit über, die in der Vorlage in langen Nadeln erstarrte. Aus verdünntem Alkohol schön ausgebildete weiße Stäbchen vom Schmp. 43—45°. Ausbeute gegen 40 %.

0.2626 g Sbst.: 0.4512 g CO₂, 0.1150 g H₂O.

C₉H₁₁O₂Br. Ber. C 46.73, H 4.80.

Gef. » 46.86, » 4.89.

Phenol-vinyläther, C₆H₅.O.CH:CH₂.

47.9 g (0.23 Mol.) Bromphenetol wurden mit der doppelten Gewichtsmenge gepulverten wasserfreien Kalihydrats, in einem Kupferkolben gemischt, aus einem Ölbad destilliert. Die von 175—255° (Ölbad 215—285°) übergehende, durch einige Wassertröpfchen wenig getrübe weiße Flüssigkeit lieferte nach dem Trocknen über Natriumsulfat an der Kolonne den Phenolvinyläther als wasserhelle, leicht be-

wegliche Flüssigkeit in Menge von 41--42 % der Theorie mit dem Sdp. 155—156° (Ölbad 200—225°).


0.1191 g Sbst.: 0.3483 g CO₂, 0.0748 g H₂O.
 C₈H₈O. Ber. C 79.94, H 6.72.
 Gef. » 79.76, » 7.02.

Wurden 20 g Bromphenetol mit 30 g festem Kalihydrat, gelöst in 15 ccm Wasser, 20 Stunden am Rückflußkühler bei einer Innentemperatur von ca. 160° gekocht, so stieg die Ausbeute an Vinyläther auch nur auf 45 %.

Diphenoxyäthyläther, (C₆H₅.O.CH₂.CH₂)₂O.


Der nach Abdestillieren des rohen Phenolvinyläthers aus dem Kupferkolben bei dem vorher beschriebenen Versuche hinterbleibende Rückstand wurde in heißem Wasser suspendiert und daraus durch Ausäthern und Abdunsten des Extractes der Diphenoxyäthyläther im Gewichte von 24 g (80 % der Theorie) mit dem Rohschmelzpunkt 62° gewonnen. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigten die weißen Nadeln den konstanten Schmp. 66—67°.

0.1743 g Sbst.: 0.4791 g CO₂, 0.1139 g H₂O.
 C₁₆H₁₈O₃. Ber. C 74.5, H 6.97.
 Gef. » 74.97, » 7.31.

Eugenol-vinyläther, CH₂:CH.CH₂..O.CH:CH₂.
 O.CH₃

Wird der β-Bromäthyläther des Eugenols mit der doppelten Gewichtsmenge gepulverten wasserfreien Kalihydrats aus einem Kupferkolben unter Anwendung eines Ölbades destilliert, so erhält man ein wenig getrübbtes Destillat innerhalb 215—257° (Ölbad 260—310°), welches ausgeäthert, getrocknet und nochmals destilliert, den Vinyläther mit dem Sdp. 260—262° als ziemlich leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit liefert. Ausbeute gegen 50 %. Der entsprechende Äthyleuäther konnte nicht isoliert werden.

0.1485 g Sbst.: 0.4100 g CO₂, 0.1015 g H₂O.
 C₁₂H₁₄O₂. Ber. C 75.73, H 7.43.
 Gef. » 75.31, » 7.64.

O.CH:CH₂
 Guajacol-vinyläther, O CH₃.

Der β-Bromäthyläther des Guajacols gab, mit der doppelten Gewichtsmenge an gepulvertem wasserfreiem Kalihydrat destilliert, eine

weiße getrübe Flüssigkeit, die von 180—230° (Ölbad 220—260°) destillierte, und welche, ausgeäthert, getrocknet und vom Äther befreit, den Vinyläther mit dem Sdp. 202—203° lieferte. Er ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit und entsteht in Ausbeute von gegen 50 % der Theorie. Der entsprechende Äthylenäther war auch hier nicht faßbar.

0.1742 g Subst.: 0.4603 g CO₂, 0.1083 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 71.95, H 6.73.

Gef. » 72.07, » 6.95.

ω-Bromphenetol, Brombenzol und Natrium.

Zu 5 g Natrium, das nach der Brühlschen Methode unter siedendem Xylol geschmolzen und zerkleinert war und sich nach Wegwaschen des Kohlenwasserstoffs unter 75 ccm trocken Äthers befand, wurde durch einen Energiekühler aus einem Tropftrichter ein Gemisch von 15 g Bromphenetol (0.075 Mol.) und 8 ccm Brombenzol (0.075 Mol.) langsam in 30—45 Minuten zugegeben. Sobald der Äther lebhaft zu sieden begann, wurde in Eiswasser abgekühlt. Trotzdem blieb ein lebhaftes Schäumen bestehen, und es konnte durch einen Gasverschluß mit vorgelegtem Bromwasser und Permanganat, nachgewiesen werden, daß Äthylen stromweise entwich. Nach 15-stündigem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur hatte sich die Flüssigkeit gelbbraun gefärbt und mit einem teils gelben, teils dunkelblauen Schlamm gefüllt. Zersetzen mit Eiswasser, schwaches Ansäuern, Ausäthern, Trocknen und Destillieren bei vermindertem Druck ergaben unverändertem Brombenzol ein reichliches Destillat von Phenol, das in Hauptmenge entstanden war, während eine Kupplung der beiden Komponenten nicht stattgefunden hatte.

II. Darstellung von ω-Phenyl-phenetol, C₆H₅.O.CH₂.CH₂.C₆H₅.

Zu 0.15 Mol. Phenylmagnesiumbromid (85 ccm einer aus 12.2 g Magnesiumband, 53 ccm Brombenzol und 212 ccm abs. Äther durch 12—15-stündiges Stehenlassen in Eiswasser bereiteten Lösung), aus dem der Äther zunächst auf dem Wasserbad bis 95° Innentemperatur, dann im Vakuum aus einem Ölbad von 110° während einstündiger Einwirkung abdestilliert war, wurde 0.1 Mol. = 20.1 g Bromphenetol, gelöst in 50 ccm über Natrium getrockneten Xylols, zugegeben und das Gemisch 48 Stunden lang am Rückflußkühler in einem Ölbad von 150—155° zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die gleichmäßig gelbe Masse, die sich durch Schütteln pulverig in der Flüssigkeit verteilte, durch Aufgießen auf Eis und schwaches Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Ausäthern, Waschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther entfernt und die zurückgebliebene Flüssigkeit unter vermindertem Druck destilliert.

Bei einem Druck von 8—9 mm wurden 46 ccm Xylol und 4 ccm Phenol bis 115° (Ölbad bis 160°) an einer Kolonne abdestilliert, darauf folgte eine wesentlich aus Diphenyl bestehende Fraktion bis 150° (8—9 mm) (Ölbad bis 170°), die in der Vorlage charakteristisch erstarrte, während bei gleichem Druck von 150—162° (Ölbad bis 190°) 13.2 g Phenylphenetol übergangen und nur ein kleiner etwa 3 ccm ausmachender sirupöser Rest blieb. Aus der unmittelbar vor dem Phenylphenetol übergegangenen Fraktion bis 150° wurde nach Erstarren des Diphenyls, Absaugen der Flüssigkeit und nochmalige Destillation derselben noch 1 g Phenylphenetol gewonnen, so daß sich die Gesamtausbeute auf 70.7% belief. Die Reinheit der aus beiden Fraktionen gewonnenen Substanz wurde durch Analyse festgestellt.

Analyse der Hauptfraktion:

0.2860 g Sbst.: 0.8912 g CO₂, 0.1764 g H₂O.
 C₁₄H₁₄O. Ber. C 84.83, H 7.09.
 Gef. » 84.99, » 6.90.

Analyse der Nebenfraktion:

0.1762 g Sbst.: 0.5474 g CO₂, 0.1146 g H₂O.
 C₁₄H₁₄O. Gef. C 84.73, H 7.27.

III. 1. Phenäthyl-acetat aus ω-Phenylphenetol.

10 g Phenylphenetol, 20 ccm Eisessig und 5 ccm 70-prozentige Schwefelsäure (s = 1.62) wurden 48 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten war die vorher bestehende Schichtung der Flüssigkeit geschwunden. Es wurde nun in Wasser gegossen, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, die violette Lösung mit Äther extrahiert, mit Wasser gewaschen, getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rest im Vakuum fraktioniert.

Das Acetat des Phenyläthylalkohols ging von 109—117° (17 mm) bei einer Ölbadtemperatur bis 145° aus der Kolonne in Menge von 4.5 g über. Dies entspricht einer Ausbeute von gegen 65% der Theorie unter Berücksichtigung dessen, daß ca. 1.5 g Phenylphenetol unverändert waren. Es hinterließ ein Rückstand von ca. 1 g. Das äußerst angenehm und charakteristisch riechende Acetat wurde identifiziert durch Destillation bei Atmosphärendruck und Bestimmung des spez. Gewichts, das sich zu 1.0374 (15°) ergab.

2. ω-Phenyl-äthylamin aus Benzylcyanid.

Die Reduktion von Benzylcyanid mit Natrium in siedender alkoholischer Lösung soll nach Ladenburg sehr gut verlaufen, doch ist eine Ausbeute in den betreffenden Arbeiten¹⁾ nicht angegeben. Wir haben im günstigsten Falle 53.4% der Theorie an Ausbeute erhalten und verfahren dabei folgendermaßen:

¹⁾ Diese Berichte 18, 2956 [1885]; 19, 783 [1886].

Zu einer auf einem Baboblech in einem $\frac{3}{4}$ l fassenden Rundkolben zum Sieden erhitzten Lösung von 50 ccm Benzylecyanid in 350 ccm absolutem Alkohol wurden 40 g Natrium (die theoretisch nötige Menge) durch das Kühlrohr des sehr langen Rückflußkühlers sehr schnell, in 15 Minuten, zugegeben. Nach einer weiteren Stunde war alles Natrium in Lösung. Jetzt wurden, während das Gemisch noch warm war, 150 ccm Wasser zugesetzt und der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert. Der wäßrige alkalische Rückstand wurde mit Wasserdampf destilliert und das Übergegangene (3 l) nach dem Ansäuern mit 9 ccm konzentrierter Schwefelsäure ($D = 1.84$) auf dem Dampfbade zur Trockne verdampft. Die Menge des so gewonnenen schwefelsauren Phenyläthylamins betrug 39.1 g, was der oben angeführten Ausbeute entspricht.

3. ω -Phenyl-äthylalkohol aus ω -Phenyläthylamin.

Zu 4.19 g Natriumnitrit (2 Mol.), gelöst in 5 ccm Wasser bei 50—60°, wurden 10.35 g schwefelsaures Phenyläthylamin (1 Mol.), gelöst in 30 ccm Wasser von 50—60°, in einen kleinen mit Rückflußkühler verbundenen Kolben gegeben. Sogleich setzte unter Selbsterwärmung eine stürmische Reaktion ein, bei der etwas salpetrige Säure entwich, während sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein hellbraunes Öl abschied. Nach etwa 25 Minuten war das Gemisch erkaltet.

Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 3 Stunden zum schwachen Sieden erhitzt. Es folgte Ausäthern, Trocknen über Natriumsulfat und Rektifikation des vom Äther befreiten braunen Öls im Vakuum an der Kolonne. Bei einem Druck von 17 mm wurden zwei Fraktionen aufgefangen, von denen die eine bei 60—100° (Badtemperatur 114—126°), die andere bei 100—104° (Ölbad 128—200°) überging. Der größte Teil des zweiten Destillates sott zwischen 102—104°.

Nochmaliges Fraktionieren beider Destillate aus einem kleinen Kölbchen ohne Kolonne lieferte unter 17 mm Druck eine Portion von 0.45 g mit dem Sdp. 70—99° und eine von 2.85 g, siedend bei 99—104° (Ölbad 120—140°).

Letztere stellt den normalen Phenyläthylalkohol dar, der somit in etwa 38 % Ausbeute entsteht. Er wurde charakterisiert durch Elementaranalyse und Darstellung seines Phenylurethans vom Schmp. 79—80°.

IV. 1. Phenylmethylvinyl-acetat, $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \nearrow CH_2 \\ \searrow CH \cdot OCOCH_3 \end{matrix}$

Molekulare Mengen von Essigsäureanhydrid (7 ccm) und Hydratropaaldehyd (9.5 ccm), letzterer dargestellt über den β -Phenyl-

Methyl-Glycidsäureäthylester¹⁾, wurden mit 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 5 Stunden lang im Ölbad von 140—150° zum schwachen Sieden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die berechnete Menge wasserfreies Natriumacetat zugesetzt, um die freie Schwefelsäure abzustumpfen, und darauf bei vermindertem Druck destilliert.

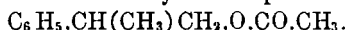
Nachdem bis 110° (8—9 mm) Essigsäureanhydrid und etwas unveränderter Aldehyd übergegangen waren, wurden von 115—122° (8—9 mm) (Badtemperatur 155—180°) 9 g einer wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeit aufgefangen, die an einer kurzen Kolonne bei 8—9 mm rektifiziert wurde. Es wurde ein Vorlauf bis 120° (Badtemperatur bis 150°) erhalten, während die Hauptmenge, von 120—122° siedend, das Vinylacetat darstellte (6.3 g), eine leicht bewegliche wasserhelle Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch. Permanganat wird sehr energisch entfärbt, ebenso Bromwasser:

0.2552 g Sbst.: 0.7025 g CO₂, 0.1560 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₂. Ber. C 74.94, H 6.88.

Gef. » 75.08, » 6.83.

2. Acetat des Hydratropaalkohols,



4 g des vorher beschriebenen Vinylacetats, gelöst in 25 ccm wasserfreien Äthers, wurden bei Gegenwart von Platinschwarz (bereitet nach O. Löw)²⁾ 7—8 Stunden mit einem kräftigen Wasserstoffstrom behandelt. Die abgesaugte Lösung wurde nach Abdunsten des Äthers der Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 10 mm Quecksilber ging neben einem gegen 100° siedenden Vorlauf von 1 ccm ein Destillat von 103—105° (Bad 130—150°) in Menge von 2.5 ccm über, eine wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Das Verschwinden der Doppelbindung wurde durch die Beständigkeit gegen Brom und Permanganat erwiesen. Die Menge der vorliegenden Substanz war zu gering, um einen Verseifungs-Versuch zu gestatten.

0.2308 g Sbst.: 0.6275 g CO₂, 0.1766 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₂. Ber. C 74.15, H 7.86.

Gef. » 74.15, » 8.55.

¹⁾ Compt. rend. 1904, 1214.

²⁾ Diese Berichte 23, 289 [1890].