

gebnisse erzielte man durch Versetzen des gelben ätherischen Auszugs der Isobase mit  $\text{CS}_2$  im Überschuß und einige Stunden Stehenlassen. Man erhielt so kleine, aber noch schlecht ausgebildete Krystalle. Am besten jedoch bewährte sich folgendes Verfahren: 2 g Chinaldin-jodmethylat wurden in wenig Wasser gelöst und die durch allmähliche Zugabe von NaOH in Freiheit gesetzte Methylenbase in sehr viel Benzol aufgenommen. Nach Abheben und kurzem Schütteln mit geglühtem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wurde rasch filtriert und zu dem gelben Filtrat  $\text{CS}_2$  im großen Überschuß gegeben. Die dunkelrot gewordene Lösung scheidet nach einem Tag Stehen metallisch grün glänzende, federförmige Krystalle vom Zers.-Pkt.  $185^\circ$  aus. Sehr schwer löslich in fast allen Lösungsmitteln, etwas leichter in Pyridin mit roter Farbe. Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. HCl unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung.

0.1049 g Sbst.: 0.2372 g  $\text{CO}_2$ , 0.0438 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1655 g Sbst.: 9 ccm N ( $19.5^\circ$ , 740 mm). — 0.1888 g Sbst.: 0.3810 g  $\text{BaSO}_4$ .  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NS}_2$ . Ber. C 61.8, H 4.72, N 6.0, S 27.46. Gef. C 61.67, H 4.67, N 6.19, S 27.72.

Schwefelkohlenstoffverbindung des *N*-Äthyl- $\alpha$ -methylendihydrochinolins.

Die Versuchsbedingungen sind die gleichen wie bei der Methylverbindung. Es scheiden sich aus dem Benzol prächtige, metallisch grün glänzende, derbe, federförmige Krystalle vom Zers.-Pkt.  $185^\circ$  aus, die sich in ihren Eigenschaften eng an die Methylschwefelkohlenstoffverbindung anschließen.

0.1015 g Sbst.: 5.1 ccm N ( $19.5^\circ$ , 740 mm). —  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NS}_2$ . Ber. N 5.66. Gef. N 5.72

## 258. Siegfried Skrap und Franz Nieten: Überhitzung einheitlicher organischer Verbindungen, I: Einige Arylparaffine und Fettsäureester.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 16. Juni 1924.)

Trotz der Häufigkeit der Beispiele, in denen eine organische Verbindung »nicht unzersetzt« oder »unter Zersetzung« siedet, hat man sich nur in verschwindend wenigen Fällen näher mit den dabei entstehenden Zersetzungsprodukten oder dem jeweiligen Reaktionsmechanismus in näherer Untersuchung befaßt. Größeres Interesse brachte bis jetzt fast nur die Technik solchen Zersetzungserscheinungen entgegen und da auch im wesentlichen nur soweit, als die Zersetzung der schweren Öle des Rohpetroleums oder der Teeröle die Möglichkeit bietet, leichte, zu Leuchtzwecken verwendbare Öle zu gewinnen. Über dieses sogen. »Crackverfahren« geben viele Literaturstellen Aufschluß. Neben zwei zusammenfassenden Überblicken über die Erdölindustrie von Ullmann<sup>1)</sup> und Aisinmann<sup>2)</sup> soll hier noch auf die Untersuchungen von Thorpe und Young<sup>3)</sup> einerseits und Engler<sup>4)</sup> andererseits hingewiesen werden.

Alle vorliegenden Arbeiten befassen sich aber nur mit der eingehenden Untersuchung der jeweils bei dem Crackprozeß erhaltenen, aus fast ungezählten Stoffen bestehenden, Produkte. Über den eigentlichen Reaktionsmechanismus geben diese Arbeiten keinen Aufschluß, d. h. es fehlt uns noch

<sup>1)</sup> Ullmann, Enzyklopädie, Bd. IV, 637.

<sup>2)</sup> Sammlung chem. u. techn. Vorträge, Bd. 5 [1900].

<sup>3)</sup> A. 165, 1. <sup>4)</sup> B. 30, 2358 [1897], 43, 338 [1910].

an einer Theorie des Crackprozesses, sogar an einer bloßen Arbeitshypothese, mit der das große Gebiet der pyrogenen Zersetzungsreaktionen systematisch ausgebaut werden könnte. Als experimentelle Grundlage für eine solche ist vorliegende Arbeit gedacht.

Daß die bisherigen Untersuchungen den wünschenswerten Einblick nicht gebracht haben, scheint uns am Außerachtlassen einiger Gesichtspunkte zu liegen, die wir bei Arbeiten auf diesem Gebiete für unerläßlich halten. Einmal müssen nur ganz einheitliche, konstitutionell genau bekannte Stoffe für derartige Untersuchungen verwendet werden. Wir wissen ja von vornherein nicht, wie ein zweiter, dritter beigemischter Stoff auf den ersten unter den Zersetzungsbedingungen einwirkt und so den Versuch kompliziert. Dann ist merkwürdig wenig darauf geachtet worden, die niedrigste Temperatur zu wählen, bei der gerade ein Spaltungsprozeß einsetzt, um jede weitere Veränderung der Primärprodukte zu vermeiden. Die Temperaturgrenzen für solche Sekundärreaktionen sind oft sehr eng, wie aus einigen unserer Beobachtungen hervorgeht und übrigens auch in dem Referat von Aisinmann (l. c., S. 222/23) an einem Beispiel betont wird<sup>5)</sup>. Drittens erschien uns die Wahl etwa einheitlicher Paraffine, an die man als Abbild des technischen Crackprozesses zunächst denken könnte, aus methodischen Gründen ungeeignet. Bruchstücke des Ausgangsmoleküls stellen nämlich Homologe desselben dar und bereiten damit gerade in dieser Reihe der Trennung erhebliche Schwierigkeiten. Es empfiehlt sich daher, Substituenten einzuführen, deren Vorhandensein in einem Bruchstück des Ausgangsmoleküls ein vom anderen deutlich abweichendes chemisches Verhalten bewirkt. Schließlich ist bei den Paraffinen mit einem nicht einheitlichen Zersetzungsverlauf zu rechnen<sup>6)</sup>, da die verschiedenen Alphyle, aus denen sie zusammengesetzt gedacht werden können<sup>7)</sup>, in ihrer Wirkung sich nur wenig unterscheiden<sup>8)</sup>. Wichtig ist daher die Einführung stark wirksamer Substituenten<sup>8)</sup>, z. B. der Aryle, Carboxylderivate usw., durch die die Haftfestigkeit der einzelnen Molekülgruppen mehr differenziert wird<sup>8)</sup>, so daß eher ein einheitlicher Reaktionsverlauf erwartet werden kann.

Als Material für unsere Versuche benutzten wir unter Berücksichtigung dieser Erwägungen eine Reihe von Paraffinen, die endständig mit dem methodisch vorteilhaften (s. u., Methoxylbestimmungen, Sulfurierung) und als stark wirksam bekannten *p*-Anisylrest substituiert sind von der allgemeinen Formel  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{R}$ , und zwar das

<sup>5)</sup> Durch Außerachtlassen dieses Umstandes kommt den Versuchen von Nef (A. 318, 137) kaum besondere Bedeutung zu. Auch die Polemik zwischen Schütz und Fischer scheint darin ihren Hauptgrund zu haben, vergl. B. 56, 1791, 1091, 869, 601 [1923].

<sup>6)</sup> Diese Überlegung wird in der während unserer Untersuchungen erschieuenen Arbeit von Calingaert (Amr. 45, 130, C. 1923, I 812) über Pentan und Isopentan experimentell bestätigt, in der auch die methodischen Schwierigkeiten, deren wir im 3. Punkt Erwähnung taten, deutlich illustriert werden.

<sup>7)</sup> Pentan z. B. aus  $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$  oder  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2 + \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ .

<sup>8)</sup> Über diese Verhältnisse vergl. die neueren Untersuchungen von v. Braun, B. 56, 2165 [1923]; Skraup und Freundlich, A. 431, 243; Dissertationen von G. Lossen, K. Böhm, J. Kathol, Würzburg 1923/24, sowie die in diesen Arbeiten zitierte Literatur.

*n*-Propyl-, *n*-Butyl-, *n*-Pentyl-, *n*-Hexyl-, *n*-Heptyl- und *n*-Nonyl-anisol.

Schon beim Erhitzen auf 300—320° im mit Stickstoff gefüllten Rohr zeigen diese Arylparaffine ein charakteristisches Verhalten: Diejenigen mit gerader Kohlenstoffzahl der aliphatischen Seitenkette gehen in das nächst niedrige gesättigte Homologe (mit ungerader Kohlenstoffzahl der Seitenkette) über, wobei also das endständige Methyl abgespalten wird, indem das offenbar primär gebildete Methylen, CH<sub>2</sub>, sich zu Äthylen, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, polymerisiert. Eine Umlagerung des Seitenkettenrestes, sei es im Sinne einer Verzweigung, sei es im Sinne eines Ortswechsels im Kern, trat niemals ein; die erhaltenen Produkte erwiesen sich ausnahmslos mit den synthetisch erhaltenen niedrigeren Homologen als identisch. Die Homologen mit ungerader Kohlenstoffzahl in der Seitenkette werden unterhalb 320° nicht verändert, bei geringfügigem Überschreiten dieser Temperatur tritt allmählich Spaltung ein, die unter völlig anderem Verlauf zur Abspaltung der ganzen Seitenkette (vermutlich als Olefin) und damit zur Bildung von Anisol führt.

Die Identifizierung, sowohl der Ausgangsmaterialien als der aromatischen Spaltungsprodukte, geschah nach fraktionierter Destillation mittels Methoxybestimmung sowie Überführung in die Amide der leicht entstehenden Sulfonsäuren, deren Schmelzpunkte sich genügend von einander unterscheiden.

	Siedepunkt	Schmelzpunkt des Sulfamids	Methoxygehalt in %
<i>n</i> -Propyl-anisol . . .	104—107°/20 mm	130°	21.53
<i>n</i> -Butyl-anisol . . .	122—123°/20 mm	96°	18.90
<i>n</i> -Pentyl-anisol . . .	124—125°/14 mm	101°	17.41
<i>n</i> -Hexyl-anisol . . .	152—153°/15 mm	87°	16.14
<i>n</i> -Heptyl-anisol . . .	160—161°/17 mm	108°	14.70
<i>n</i> -Nonyl-anisol . . .	178—180°/18 mm	—	13.25

Es gab also (64 Stdn. bei 300—320° erhitzt):

<i>n</i> -Propyl-anisol . . . .	unverändertes Material
<i>n</i> -Butyl-anisol . . . .	<i>n</i> -Propyl-anisol
<i>n</i> -Pentyl-anisol . . . .	unverändertes Material, neben 10% Anisol
<i>n</i> -Hexyl-anisol . . . .	<i>n</i> -Pentyl-anisol
<i>n</i> -Heptyl-anisol . . . .	unverändertes Material, neben 19% Anisol
<i>n</i> -Nonyl-anisol . . . .	unverändertes Material

Zu der häufig erörterten Oszillation physikalischer Konstanten in Homologen-Reihen<sup>9)</sup> stellt der von uns beobachtete Unterschied der beiden Gruppen wohl das drastischste Gegenstück im rein chemischen Verhalten dar<sup>10)</sup>, dessen weitere Verfolgung neues Licht auf die verschiedenen Hypothesen zur Deutung dieser interessanten Erscheinungen zu werfen verspricht.

<sup>9)</sup> zuletzt behandelt von Pauly und Stark, Z. a. Ch. 119, 271 [1921]. — Übrigens finden sich auch in den Schmelzpunkten der Sulfonamide der Anisylparaffine deutliche, in den Siedepunkten der Kohlenwasserstoffe selbst — namentlich bei graphischer Darstellung — gut bemerkbare Oszillationen.

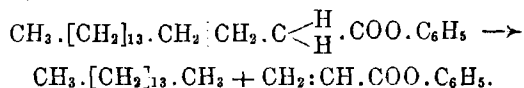
<sup>10)</sup> andere Beobachtungen z. B. von Spiro, Helv. 4, 459 [1921]; Challenor und Thorpe, Soc. 123, 2480 [1923].

Bemerkt sei übrigens noch, daß die Entalkylierung des Anisolrestes, die Bamberger<sup>10a)</sup> bei allerdings wesentlich höherer Temperatur feststellte, bei unseren Versuchen höchstens spurenweise eintrat.

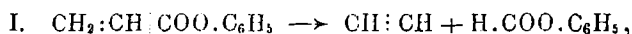
Die von F. Fischer<sup>11)</sup> geäußerte Vermutung über die Abspaltung längerer Seitenketten aus homologen Phenolen beim Überhitzen kann durch unsere Ergebnisse fast als bewiesen gelten: Ketten mit ungerader Kohlenstoffzahl würden erst um ein Kohlenstoffatom verkürzt, bei höherer Temperatur die ungeradzahligen Ketten dann am Kern abgesprengt werden.

Als anderer geeigneter Substituent zur Einführung in die Paraffine erschien uns die Carboxylgruppe. Die so abgeleiteten freien Fettsäuren können aber beim Überhitzen bekanntlich unter Kohlensäure-Abspaltung Ketone, z. T. vielleicht auch Paraffine und weitere Umwandlungsprodukte dieser Stoffklassen liefern. Da aus den Estern der Fettsäuren mit aliphatischen Alkoholen unter Olefin-Bildung<sup>12)</sup> wieder die freien Fettsäuren resultieren können, sind auch sie ungeeignet. Um diese Komplikationen zu vermeiden, wählten wir zu unseren Versuchen die Phenylester, und zwar die der Stearin- und Palmitinsäure<sup>13).</sup>

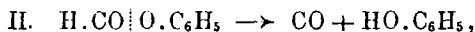
Beim Erhitzen im mit Stickstoff gefüllten Rohr auf 300—320° liefern auch diese Stoffe charakteristische Spaltprodukte. Sie geben normale gesättigte Paraffine, und zwar im Fall der Stearinsäure Pentadekan, C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>, im Fall der Palmitinsäure Tridekan, C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>. Diese wurden durch Analyse, Siedepunkt und Schmelzpunkt (!) sichergestellt. Damit würde als zweites Spaltprodukt bei beiden Estern der Acrylsäure-phenylester zu vermuten sein.



Der Acrylsäure-phenylester war aber nicht aufzufinden; wir vermuteten, daß er unter den Überhitzungsbedingungen nicht beständig ist und in Acetylen und Ameisensäure-phenylester zerfällt, der bekanntlich nicht unzersetzt destilliert werden kann<sup>14)</sup>. Bei einem Versuch glückte es uns nämlich, eine Fraktion vom Sdp. 179—182° — Sdp. des Ameisensäure-phenylesters: 179—180° — zu erhalten, nach deren Verseifung wir mittels Quecksilberchlorids Ameisensäure nachwiesen. Daneben erhielten wir reichlich Phenol. Um diese Vorstellung zu stützen, daß primär gebildeter Acrylsäure-phenylester in Acetylen und Ameisensäure-phenylester,



dieser je nach den Bedingungen weiter in Kohlenoxyd und Phenol zerfalle,



stellten wir besondere Versuche an.

Zur Darstellung des bisher unbekanntes Acrylsäure-phenylesters benutzen wir die  $\beta$ -Chlor-propionsäure, die wir mittels ihres Chlorids mit Phenol veresterten. Die Salzsäure-Abspaltung aus dem so erhaltenen  $\beta$ -Chlor-propionsäure-phenylester gelang uns mit getrocknetem Pyridin.

<sup>10a)</sup> B. 19, 1818 [1886].

<sup>11)</sup> B. 56, 602 [1923].

<sup>12)</sup> Krafft, B. 16, 3019 [1883]; C. r. 147, 1056.

<sup>13)</sup> B. 17, 1380 [1884].

<sup>14)</sup> C. 1905, I 20.

Da der so erhaltene Acrylsäure-phenylester sich entgegen unserer ursprünglichen Vorstellung auch bei gewöhnlichem Druck ohne nennenswerte Zersetzung (Sdp. 203—204°) destillieren ließ, erhitzen wir ihn im geschlossenen Rohr wie bei allen unseren Versuchen auf 300—320°. Als Spaltprodukte wiesen wir Phenol und in den Gasen Acetylen und Kohlenoxyd nach. Wir können also schließen, daß der Acrylsäure-phenylester unter den gewählten Bedingungen in der Tat in Ameisensäure-phenylester und Acetylen zerfällt (Gl. I), und der Ameisensäure-phenylester sich seinerseits bei ziemlich derselben Temperatur in Kohlenoxyd und Phenol spalten kann (Gl. II). Letzterer Zerfall steht in Analogie mit den Versuchen von Engler<sup>15)</sup>, der beim Erhitzen von Ameisensäure im zugeschmolzenen Rohr Kohlenoxyd und Wasser erhielt; die Zersetzung von Ameisensäure-äthylester formuliert er:



Wir wollen noch erwähnen, daß wir bei einem einzelnen Versuch mit Laurinsäure-phenylester ebenfalls reichlich Phenol erhielten. Wegen Mangels an Material konnten wir aber diesen Versuch nicht wie die obigen durchführen. Phenol, Kohlenoxyd und Acetylen wurden in einem besonderen Versuch neben Pentadekan aus Stearinsäure-phenylester ausdrücklich nachgewiesen.

Ob sich bei diesen Spaltvorgängen primär ein Wasserstoffatom von seiner Bindungsstelle zum benachbarten Kohlenstoffatom verschiebt und daraufhin die Bindung zwischen diesen beiden Kohlenstoffatomen gelöst wird, wie sich Haber<sup>16)</sup> dies vorstellt, oder ob primär eine Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung stattfindet<sup>17)</sup>, auf die sekundär eine Disproportionierung der auftretenden Radikale folgt, soll hier nicht entschieden werden. Der Ausbau der oben erwähnten Untersuchungen über die Valenzbeanspruchung verschiedener Alkyle dürfte eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten erlauben.

Das Resümee von Haber<sup>16)</sup>, daß bei Zerfall gesättigter Kohlenwasserstoffe<sup>18)</sup> das kleinere Spaltungsstück paraffinisch, das größere olefinisch sei, wird z. T. durch unsere Versuche bestimmt widerlegt, zum anderen Teil hat die Definition eines »größeren« oder »kleineren« Bruchstückes (Pentan oder Anisol?, Acrylsäure-phenylester oder Paraffin?) keine klare Bedeutung.

Da Stearinsäure-phenylester unter 15 mm Druck bei 267° siedet, würde er bei gewöhnlichem Druck nicht unter 350° (Extrapolation) destillieren können. Wir versuchten daher, eine Zersetzung bei 320° unter gewöhnlichem Druck vorzunehmen, wobei wir zwar die Bildung von Gasen (Kohlenoxyd, vielleicht auch Wasserstoff?) sowie Phenol beobachteten, aber kein Acetylen (oder Äthylene) erhielten. Im Kolbenrückstand konnten wir auch kein Paraffin nachweisen. Selbst beim Erhitzen mit freier Flamme wurde dieses Bruchstück nicht erhalten, sondern im Kolben blieb die Hauptmasse als kohligter Rückstand, während im geschlossenen Rohr höchstens Spuren davon neben den definierten Produkten oder unveränderter Substanz auftrat. Der Versuch liefert das überraschende Resultat, daß der im Bombenrohr auftretende Druck eine ganz glatte Zersetzung bewirkt, während ohne Druck oder die Mitwirkung des gasförmigen Reaktionsprodukts ein Aufbau hochmolekularer Substanz stattfindet. Das

<sup>15)</sup> B. 30, 2922 [1897].      <sup>16)</sup> B. 29, 2694 [1896].

<sup>17)</sup> vergl. etwa die Anschauungen von Faworski, C. 1923, III 666, 998.

<sup>18)</sup> allerdings »bei beginnender Rotglut«!

von Aisinmann (l. c., S. 212) erwähnte Destillationsverfahren von Ragozin, bei dem während des Crackprozesses die Dämpfe niedriger Kohlenwasserstoffe durch das Destillationsgut geleitet werden mit Erlangung verbesserter Ausbeuten, steht vielleicht hiermit im Zusammenhang<sup>19)</sup>.

Weiter hat diese Beobachtung, wie überhaupt diese Gruppe unserer Untersuchungen, Interesse im Hinblick auf die Engler-Höfersche Hypothese<sup>20)</sup> über die Bildung von Petroleum aus (Glycerin-)Ethern der Fettsäuren durch Druck und mäßige Temperatur. Während diese Autoren eine primäre Verseifung der Fettsäureester annehmen und damit die Umwandlung der freien Fettsäuren selbst zur Grundlage der Bildung von Petroleum machen, beweisen unsere Versuche die Möglichkeit, daß auch aus Estern selbst (ohne vorherige Verseifung) unter geologisch durchaus vorstellbaren Bedingungen Paraffine abgespalten werden.

Zur Darstellung der bisher unbekanntenen Anisylparaffine haben wir Folgendes zu sagen: Als Zwischenprodukte dazu wählten wir die ihnen entsprechenden Ketone  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ , die aus Anisol und dem jeweiligen Säurechlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten und dann nach Clemmensen<sup>21)</sup> reduziert wurden.

Bei der Ausführung solcher Kondensationsreaktionen bei gewöhnlicher Temperatur und unter Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel beobachtete Gattermann<sup>22)</sup> das Auftreten von Derivaten ungesättigter Kohlenwasserstoffe, die sich aus den primär gebildeten Ketonen sekundär gebildet haben sollen<sup>23)</sup>. Klages<sup>24)</sup> gibt nun an, daß unter Einhaltung von niedrigen Temperaturen (ca.  $-50^\circ$ ) unter Anwendung von Petroläther als Verdünnungsmittel dieser Reaktionsverlauf zu vermeiden sei. Wir konnten am Beispiel des Buttersäurechlorids unter Einhaltung der von Klages angegebenen Bedingungen das analoge Nebenprodukt in der Tat vermeiden. Unter den Bedingungen von Gattermann erhielten wir bei sofortigem Aufarbeiten auch nur das Keton in allerdings geringerer Ausbeute; nur in einem Fall, als wir das Endprodukt längere Zeit sich selbst überließen, erhielten wir einen Körper ohne Keton-Eigenschaften, der nach seinem Analyseergebnis den von Gattermann erhaltenen Stoffen analog das *asymm.* Dianisyläthyläthylen,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , sein kann. Nach diesen Befunden hielten wir uns bei unseren Versuchen auch nur an das Verfahren von Klages.

Daß der Acylrest bei diesen Friedel-Craftsschen Synthesen, wie an und für sich zu vermuten war, in *p*-Stellung zu der  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppe trat, wiesen wir durch eine Synthese des Butyroanisols aus *p*-Anisylquecksilberchlorid und Buttersäurechlorid nach, die über die Konstitution des Produkts keinen Zweifel läßt<sup>25)</sup>. Das erhaltene Keton erwies sich mit dem Keton aus Anisol und Buttersäurechlorid in allen Stücken identisch. Die Reduktion der Ketone nach der Methode von Clemmensen vollzog sich in allen Fällen sehr glatt.

Am Eingang unserer Untersuchungen hatten wir als Aryl den *p*-Dimethylamino-phenyl-Rest wählen wollen. Die entsprechenden Ketone,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ , sind, wie aus dem experimentellen Teil hervor-

<sup>19)</sup> Die Versuche Fischers, B. 56, 2428 [1923], über »Synthol« dürften weniger eng hierher gehören.

<sup>20)</sup> Referat z. B. Ullmann IV, 623/24.      <sup>21)</sup> B. 46, 1897 [1913].

<sup>22)</sup> B. 22, 1129 [1889], 23, 1199 [1890].

<sup>23)</sup> Formeln l. c.; vergl. allerdings die Bemerkungen von Skraup und Freundlich, A. 431, 269 [1923].

<sup>24)</sup> B. 35, 2262 [1902].

<sup>25)</sup> Bamberger (Dissertat., Würzburg 1919) hat durch die Einwirkung von Säurechloriden auf Arylquecksilberchloride  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl} + \text{Ar} \cdot \text{Hg} \cdot \text{Cl} \rightarrow \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ar} + \text{Hg} \cdot \text{Cl}_2$  verschiedene Ketone synthetisiert.

geht, nicht ganz einfach zugänglich und werden merkwürdigerweise beim Versuch einer Reduktion nach Clemmensen nicht angegriffen.

Vorliegende Untersuchungen, die in verschiedenen Richtungen fortgeführt werden, sind uns durch Zuwendungen der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft wesentlich erleichtert worden, der wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen möchten.

### Beschreibung der Versuche.

(In den Einzelheiten ausführlicher in der Dissertation von F. Nieten, Würzburg 1924.)

#### *n*-Propyl-anisyl-ke-ton.

Nach der Methode von Klages (l. c.) wurden bei einem Ansatz von 115 g Butyrylchlorid, 300 g Petroläther, 100 g Aluminiumchlorid und 115 g Anisol nach der üblichen Aufarbeitung durch Vakuumdestillation 95 g (= 46.5% d. Th.) einer von 161—170° bei 20 mm siedenden Fraktion erhalten, die in der Kältemischung zu rein weißen Krystallen erstarrte. Schmp. —3° bis —4°. Sdp. 162—163° bei 20 mm.

0.1916, 0.2538 g Subst.: 0.5198, 0.6903 g CO<sub>2</sub>, 0.1381, 0.1812 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.12, H 7.92. Gef. C 74.01, 74.20, H 7.90, 7.90.

Das Phenylhydrazon (in der Kälte aus Eisessig oder in alkohol. Lösung nach etwas Wasserzusatz zu erhalten) schmilzt bei 77°.

Das Keton wird, was seine Konstitution beweist, auch erhalten, wenn man 20 g *p*-Anisylquecksilberchlorid<sup>26)</sup> und 20 g Buttersäurechlorid im Rohr 18 Stdn. auf 135° erhitzt, den Rohrinhalt mit Alkohol aufnimmt, Dampf einleitet, so lange noch Flüchtigtes übergeht, und den in Äther aufgenommenen, mit Natriumsulfat getrockneten Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 163—165°/20 mm gehen 1.5 g Öl über, das, durch Abkühlen erstarrt, bei —4° bis —3° schmilzt und durch Mischschmelzpunktsprobe seines Phenylhydrazons vom Schmp. 77° mit dem obengenannten als identisch festgestellt ist mit dem aus Anisol erhaltenen Produkt.

Verwendet man bei der Darstellung aus Anisol und Butyrylchlorid nach Gattermanns Vorbild (l. c.) Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel, so wird das Keton in einer Ausbeute von nur 29.2% d. Th. erhalten. Als bei einem solchen Versuch einmal das aus 20 g Anisol, 20 g Butyrylchlorid und 24 g Aluminiumchlorid erhaltene Rohprodukt vor der Vakuumdestillation 3 Wochen stehen blieb, hatten sich daraus Krystalle abgeschieden, die mit Ligroin gewaschen und aus Methylalkohol umkristallisiert in einer Menge von 5 g (= 25% d. Th.) erhalten wurden. Sie sind das

*as.* Di-*p*-anisyl-äthyl-äthylen ( $\alpha, \alpha$ -Di-*p*-anisyl- $\alpha$ -butylen),  
(CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C:CH.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Blaßgelbe Krystalle. Schmp. 95—96°. Die von Gattermann erwähnte Farbreaktion mit Brom gibt die (von ihm übrigens nicht isolierte) reine Substanz nicht.

0.2006 g Subst.: 0.5905 g CO<sub>2</sub>, 0.1309 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.55, H 7.51. Gef. C 80.30, H 7.30.

#### *p*-Butyl-anisol

wurde aus dem obigen Keton erhalten, als wir 40 g desselben mit 200 g amalgamiertem Zink und Salzsäure 18 Stdn. nach dem Verfahren von Clem-

<sup>26)</sup> B. 35, 2867 [1902].

mensen (l. c.) reduzierten. Das Rohprodukt wurde durch Vakuumdestillation in zwei Fraktionen zerlegt, von denen die zweite, die bei 162—168°/20 mm siedete, sich dadurch wie durch ihren Schmp. und das Phenylhydrazon als unverändertes Ausgangsmaterial erwies (erhalten 10 g = 25%). Die erste Fraktion, bei 122—123°/20 mm siedend, ist das Arylparaffin, das intensiven Anisgeruch besitzt und bis —20° nicht erstarrt. Sdp. 223—224°. Identisch mit dem von Klages<sup>27)</sup> durch Reduktion von *p*-Butenyl-anisol erhaltenen Produkt.

0.2567 g Sbst.: 0.7556 g CO<sub>2</sub>, 0.2210 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 80.43, H 9.82. Gef. C 80.30, H 9.68.

Das

#### Sulfonamid des *p*-Butyl-anisols

wurde erhalten, indem man je 2 g des Butyl-anisols und konz. Schwefelsäure mischte, die Masse sich 3 Stdn. selbst überließ, die dann darin enthaltene Sulfonsäure in üblicher Weise über Barium- und Natriumsalz in das Chlorid überführte, worauf in dessen getrocknete ätherische Lösung Ammoniak eingeleitet wurde. Der Niederschlag wurde zuerst mit kaltem Äther gewaschen, dann mit heißem ausgezogen. Aus dieser Lösung wurden ca. ½ g des Sulfonamides als rein weiße Krystalle vom Schmp. 96° gewonnen, der sich beim Umkrystallisieren aus Wasser nicht mehr änderte.

#### *n*-Butyl-*p*-anisyl-keton

wird aus 30 g Aluminiumchlorid, 100 g Petroläther, 30 g *n*-Valeriansäurechlorid und 30 g Anisol wie das Homologe erhalten, nur muß hier zur Einleitung der Reaktion die Eiskühlung kurze Zeit aufgehoben und nach dem völligen Eintragen des Anisols das Gemisch zunächst 2 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur, dann noch bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung auf 50—60° erhalten werden. Nach der üblichen Aufarbeitung gehen bei 165—167°/14 mm 23 g (= 42.9% d. Th.) farbloses Öl über, das in der Kälte zu einer rein weißen Krystallmasse erstarrt. Schmp. 26°.

0.1804 g Sbst.: 0.4957 g CO<sub>2</sub>, 0.1361 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.96, H 8.39. Gef. C 74.93, H 8.44.

Das Phenylhydrazon schmilzt bei 73°.

#### *n*-Pentyl-anisol

wird glatt bei 11-stdg. Behandlung von 19 g des Ketons mit 100 g amalgamiertem Zink und Salzsäure erhalten. Bei 124—125° unter 14 mm Druck gehen 14 g (= 82.3% d. Th.) eines farblosen, bis —18° nicht erstarrenden Öles über.

0.1165 g Sbst.: 0.3159 g CO<sub>2</sub>, 0.1068 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 80.84, H 10.18. Gef. C 81.00, H 10.15.

Das Sufonamid, wie oben erhalten, schmilzt bei 101°.

#### *n*-Pentyl-anisyl-keton.

Das bei der Umsetzung von je einem Teil *n*-Capronsäurechlorid (Sdp. 43°/17 mm), Aluminiumchlorid und Anisol in 3 Tln. Petroläther erhaltene, nach dem Abdampfen des Ätherauszugs hinterbliebene Rohprodukt erstarrte hier bald zu einer blättrig krystallinischen Masse. Nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolz das Keton bei 41°. Es war dann rein und in einer Ausbeute von einem Teil, d. h. 52.1% d. Th., gewonnen.

<sup>27)</sup> B. 37, 3999 [1904].



0.2068, 0.1989 g Sbst.: 0.5716, 0.5512 g CO<sub>2</sub>, 0.1599, 0.1555 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.69, H 8.76. Gef. C 75.41, 75.60, H 8.65, 8.75.

Da das Phenylhydrazon hier in Alkohol oder Eisessig nicht zu erhalten war, wurden gleiche Mengen Keton und Phenylhydrazin bis zur homogenen Mischung ganz gelinde erwärmt, und das Gemisch zwei Tage im verschlossenen Gefäß sich selbst überlassen. Danach hatten sich prächtige Spieße des Phenylhydrazons abgeschieden, die nach dem Waschen mit wenig Alkohol bei 28° schmolzen.

#### *p*-Hexyl-anisol.

Aus vorstehendem Keton durch 9-stdg. Behandlung mit der fünffachen Menge amalgamierten Zinks und Salzsäure wird ein Rohprodukt erhalten, aus dem neben etwa 13% unveränderten Materials 39.4% d. Th. durch Fraktionieren im Vakuum zu isolieren sind als farbloses Öl, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrt. Sdp. 152—153°/15 mm.

0.2136, 0.3001 g Sbst.: 0.6365, 0.8916 g CO<sub>2</sub>, 0.2023, 0.2896 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 81.19, H 10.49. Gef. C 81.30, 81.05, H 10.60, 10.80.

Beim Behandeln des Hexyl-anisols mit konz. Schwefelsäure und Stehenlassen an der Luft schied sich nach einiger Zeit die Sulfonsäure ab, die aus Benzol umkrystallisiert bei 75° schmolz. Das Sulfonamid, wie oben hergestellt, schmolz bei 87°.

#### *n*-Hexyl-anisyl-ke-ton.

Es wurde unter Verwendung von Heptylsäurechlorid wie die Homologen dargestellt, nur mußte die Reaktion durch Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht zu Ende geführt werden. Nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurden 43.3% d. Th. an reinem, bei 40° schmelzendem Keton gewonnen. Sdp. 192°/17 mm.

0.1999, 0.2340 g Sbst.: 0.5566, 0.6508 g CO<sub>2</sub>, 0.1614, 0.1910 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 76.32, H 9.15. Gef. C 75.96, 76.03, H 9.03, 9.13.

Das Phenylhydrazon, dargestellt wie beim Pentyl-anisyl-ke-ton, schmilzt bei 35°.

Wie man sieht, unterscheiden sich die Schmelzpunkte der beiden homologen Ketone, des Pentyl- und des Hexyl-anisyl-ke-ton, nur sehr wenig. Eigentümlicherweise zeigt ein Gemisch der beiden Substanzen gegenüber den Einzelstoffen nur geringfügige Schmelzpunktsdepression (auf 39—40°). Trotzdem kann an der Verschiedenheit der beiden Materialien kein Zweifel sein, wie durch die Verschiedenheit des Ausgangsmaterials, das Analysenergebnis, die Phenylhydrazone und die Verschiedenheit der aus ihnen gewonnenen Reduktionsprodukte sichergestellt ist.

#### *p*-Heptyl-anisol

wird bei 14-stdg. Reduktion in üblicher Weise in einer Ausbeute von 53.7% d. Th. (neben 16.5% unverändertem Keton) als farblose, bei 160—162°/17 mm siedende Flüssigkeit erhalten, die bis —18° nicht erstarrt.

0.2345 g Sbst.: 0.6988 g CO<sub>2</sub>, 0.2261 g H<sub>2</sub>O. — 0.2006 g Sbst.: 0.2239 g AgJ.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 81.41, H 10.73, CH<sub>3</sub>O 15.04. Gef. C 81.29, H 10.79, CH<sub>3</sub>O 14.75.

Das Sulfonamid schmilzt bei 108°.

#### *n*-Octyl-anisyl-ke-ton.

Die nötige Nonylsäure wurde aus Rautenöl dargestellt<sup>28)</sup>. Bei Verwendung von 15 g Nonylsäurechlorid in 50 g Petroläther, 50 g Aluminium-

<sup>28)</sup> Z. 1870, 429.

chlorid und 15 g Anisol verlief die Reaktion bedeutend träger als bei den niedrigeren Gliedern der Reihe; deutlich trat sie erst ein beim Erwärmen des Gemisches auf etwa 40°, zuletzt wurde bis zum Abflauen der Salzsäureentwicklung auf 70° erwärmt. Erhalten wurden schließlich 13 g, d. s. 38.2% d. Th., an reinem, aus Methylalkohol umkrystallisiertem Keton vom Schmp. 43°.

0.2244 g Sbst.: 0.6357 g CO<sub>2</sub>, 0.1942 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 77.37, H 9.74. Gef. C 77.28, H 9.68.

Das nach dem letztbeschriebenen Verfahren erhaltene Phenylhydrazon schmolz bei 48°.

#### *p*-Nonyl-anisol.

11 g des Octyl-anisyl-ketons lieferten nach 12-stdg. Behandlung mit 100 g amalgamierten Zink und Salzsäure und Destillation des Reaktionsproduktes das gesuchte Arylparaffin in einer Menge von 7 g (= 67.9% d. Th.). Es ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 178—180°/18 mm.

0.1998 g Sbst.: 0.5991 g CO<sub>2</sub>, 0.1985 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O. Ber. C 81.98, H 11.18. Gef. C 81.80, H 11.12.

#### $\beta$ -Chlorpropionsäure-phenylester.

37 g Phenol wurden in einem im Ölbad befindlichen Kolben geschmolzen; dazu wurden 45 g  $\beta$ -Chlorpropionsäurechlorid gegeben. Sofort setzte eine lebhafte Salzsäureentwicklung ein. Die Hauptreaktion vollzog sich bei gewöhnlicher Temperatur. Es wurde dann noch solange auf 140° erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung aufhörte. Das Reaktionsprodukt wurde dann im Vakuum destilliert. Nach dem Abreiben des überschüssigen Phenols gingen bei 141—143°/18 mm 44 g (= 67.2% d. Th.) farblose, mit stechendem Geruch behaftete Flüssigkeit über.

Moureu<sup>29)</sup>, der den Ester aus Acrylsäurechlorid und Phenol darstellte, gibt als dessen Sdp. 154—155°/30 mm an.

0.2516 g Sbst.: 0.5410 g CO<sub>2</sub>, 0.1040 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. C 58.54, H 4.91. Gef. C 58.65, H 4.64.

#### Acrylsäure-phenylester.

10 g  $\beta$ -Chlorpropionsäure-phenylester wurden mit der dreifachen Menge trockenem Pyridin 5 Min. lang in gelindem Sieden gehalten. Dann trübte sich die vorher klare homogene Mischung. Beim Erkalten bildete das Gemisch zwei Schichten, die leicht zu trennen waren.

Die obere Schicht wurde in Äther aufgenommen, die Lösung mit Wasser und verd. Schwefelsäure gewaschen und zur Entfernung der Säurereste mit einer Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt; dann wurde die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurden durch Destillation im Vakuum bei 105°/20 mm 4.5 g (= 60% d. Th.) farblose Flüssigkeit erhalten. Diese gab am Kupferdraht keine Flammenfärbung, die auf noch anwesendes Chlor schließen ließe, und verbrauchte in Tetrachlorkohlenstoff gelöst momentan Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung. Der Ester erstarrt in der Kältemischung nicht; er siedet bei gewöhnlichem Druck unter Hinterlassung eines ganz geringen Rückstandes (Polymerisationsprodukt?) bei 202—203°.

0.4568 g Sbst.: 1.2229 g CO<sub>2</sub>, 0.2286 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.95, H 5.44. Gef. C 72.90, H 5.60.

<sup>29)</sup> Bl. [3] 9, 417.

Die untere Schicht von der Darstellung des Esters lieferte durch Ausschütteln mit Ather und Behandeln der ätherischen Lösung wie oben keinen weiteren Ester mehr. Mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, gibt eine Probe mit Natronlauge den charakteristischen Geruch der dihydrierten Pyridine<sup>30)</sup>, eine weitere Probe gab auf Zusatz von Natriumamalgam eine, besonders in Alkohol, luftempfindliche Blaufärbung<sup>31)</sup>, was das Vorhandensein einer Quartärverbindung des Pyridins, wohl  $C_5H_5N(Cl)CH_2 \cdot ClH_2 \cdot COOC_6H_5$ , in der untersuchten Schicht beweist. Die Vermutung, daß erst aus dieser durch Abspaltung von salzsaurem Pyridin der ungesättigte Ester gebildet werde, die Quartärverbindung also Zwischenprodukt sei, konnte dadurch widerlegt werden, daß längeres Erhitzen des Reaktionsgemisches die Ausbeute an Acrylsäure-phenylester nicht erhöhte, oder ein weiteres Erhitzen der unteren Schicht für sich allein weder neuen Acrylsäure-phenylester lieferte, noch die Reaktion auf die Quartärverbindung zum Verschwinden brachte, deren Bildung hier also eine Konkurrenzreaktion neben der Salzsäureabspaltung aus dem  $\beta$ -Chlorpropionsäure-phenylester ist.

### Die Überhitzungsversuche

wurden mit je etwa 5—7 g der Substanzen in einem mit Stickstoff gefüllten Bombenrohr ausgeführt. Die etwa 5 Stdn. des Anheizens auf die unten angegebenen Temperaturen sind jeweils nicht in den Versuchszeiten mit eingerechnet. Obwohl sich des öfteren Vertreter beider Gruppen<sup>32)</sup> beim Überhitzen im selben Ofen befanden, also denselben Bedingungen unterlagen, so war doch bei den Versuchen in ihrer Gesamtheit ein völlig gleiches Einhalten der Temperatur wegen des immer etwas variierenden Gasdruckes nicht zu erzielen. Zum sicheren Beweis, daß dieser Umstand das Gesamtbild der Versuchsergebnisse nicht verändere, wurden noch einige Überhitzungsversuche in einem Apparat ähnlich dem V.-Meyerschen Dampfdichtebestimmungsapparat ausgeführt.

Statt dessen Siederohr wurde das Bombenrohr so montiert, daß es von den Dämpfen der im mit direkter Asbestumwicklung isolierten Heizgefäß siedenden Substanz zu  $\frac{3}{4}$  seiner Länge umspült wurde. Als solche verwendeten wir das Phenyl-*p*-lolyol-keton<sup>33)</sup>, in dessen Dämpfen sich eine Temperatur von ca. 315° konstant einstellte.

Versuche mit Butyl- und Hexyl-anisol als Vertreter der Anisolderivate mit geradzahligem Kohlenstoffseitenkette und mit Pentyl- und Nonyl-anisol für die ungeradzahligem Glieder bestätigten so, wie aus der folgenden Zusammenstellung der Einzelresultate ersichtlich, völlig die im Bombenofen erhaltenen Ergebnisse.

Um Verluste an etwaigen leichtflüchtigen, nicht gasförmigen Reaktionsprodukten<sup>34)</sup> tunlichst einzuschränken, wurden die erkalteten Bombenrohre zunächst (im Schutzmantel) 3 Stdn. zum größten Teil ihrer Länge in Kältemischung gebracht und auch so eingetaucht geöffnet, der Rohrinhalt wurde dann im Heizbad unter gewöhnlichem Druck am absteigenden Kühler bis auf ca. 130° erhitzt und dann erst nach abermaligem Erkalten mit der Destillation unter vermindertem Druck begonnen.

<sup>30)</sup> Hofmann, B. 14, 1297 [1881].

<sup>31)</sup> vergl. Emmert und Varenkamp, B. 55, 2322 [1922], 56, 491 [1923].

<sup>32)</sup> Anisolderivate mit gerader und solche mit ungerader Kohlenstoffzahl der Seitenkette.

<sup>33)</sup> J. pr. [2] 35, 466. Obenerwähnte Temperatur der Dämpfe unseres nicht ganz reinen Präparates ist wohl auf den Gehalt am *ortho*-Isomeren zurückzuführen.

<sup>34)</sup> Allerdings wurden solche bei den bisherigen Versuchen nicht aufgefunden.

Propyl-anisol: Nach 19-stdg. Erhitzen von 5 g Propyl-anisol (Dihydroanethol<sup>35)</sup>) auf 310—320° entwich beim Öffnen des Rohres kein Gas, bei der folgenden Destillation unter Atmosphärendruck gingen bei 210—214° 4.7 g Flüssigkeit über: unverändertes Propyl-anisol nach dem Siedepunkt; Schmp. des Sulfonamides sowie Misch-Schmelzprobe bei 130°.

Ein Versuch, der 64 Stdn. bei 280—310° gehalten worden, gab genau das gleiche Resultat.

Butyl-anisol: 5 g davon wurden 17 Stdn. auf 310—320° gehalten (Ofen), beim Öffnen des Rohres entwich etwas brennbares Gas, durch Vakuumdestillation wurde der Rohrinhalt in zwei Fraktionen zerlegt: Die erste, 2.4 g vom Sdp. 104—107°/20 mm (= 52.5% d. Th.), siedete unter Atmosphärendruck bei 212—213°, enthielt 21.27% Methoxyl, gab nach den Angaben von Klages<sup>36)</sup> behandelt eine Sulfonsäure vom Schmp. 94°, deren Amid bei 130° schmolz; dieselben Schmelzpunkte wiesen Mischproben mit entsprechenden Präparaten aus Dihydroanethol auf: nach alledem ist das Vorliegen von Propyl-anisol bewiesen.

0.2308 g Sbst.: 0.3721 g AgJ. —  $C_{10}H_{14}O$ . Ber.  $CH_3O$  21.53. Gef.  $CH_3O$  21.27.

Die zweite Fraktion, bei 116—123°/20 mm in einer Menge von 1.4 g (= 28.0%) übergegangen, war unverändertes Butyl-anisol, wie der Sdp. von 220—223° und der Schmelzpunkt des Sulfonamides von 96° sowie die Misch-Schmelzprobe zeigten.

Bei 64-stdg. Erhitzen von 5 g Butyl-anisol auf 280—310° (Ofen) wurden außer dem brennbaren Gas erhalten 1.7 g (= 30.8%) Propyl-anisol und 1.1 g (= 22.0%) unverändertes Butyl-anisol, jeweils wie beim ersten Versuch nachgewiesen.

5 g Butyl-anisol 64 Stdn. auf 315° gehalten (Heizmantel) lieferte brennbares Gas, 2.0 g (= 43.7%) Propyl- und 2.1 g (= 42.0%) Butyl-anisol.

Pentyl-anisol: 8 g davon 64 Stdn. auf 290—315° gehalten (Ofen) gaben beim Öffnen des Rohres kein Gas, bei 124—125°/14 mm gingen 7.5 g Flüssigkeit über, deren Sulfonamid wie das des Ausgangsmaterials und eine Mischprobe beider bei 101° schmolz: keine Einwirkung.

7.5 g gaben nach 24-stdg. Erhitzen auf 310—320° (Ofen) beim Öffnen etwas brennbares Gas, bei der Vakuumdestillation ging bei 20 mm Druck bis ca. 97° in einer Menge von 0.5 g (= 10.3% d. Th.) eine erste Fraktion über, die sich durch den Sdp. von 155—156° und den Methoxylgehalt als Anisol erwies.

0.2340 g Sbst.: 0.5065 g AgJ. —  $C_7H_8O$ . Ber.  $CH_3O$  28.71. Gef.  $CH_3O$  28.60.

Als zweite Fraktion gingen bei 126—129°/20 mm 5.0 g (= 62.5%) unverändertes Pentyl-anisol über, Schmp. des Sulfonamides 101°.

Bei 64-stdg. Erhitzen von 5 g Pentyl-anisol auf genau 315° (Heizmantel) wurde kein brennbares Gas und Anisol gefunden, sondern ausschließlich 4.6 g unverändertes Material zurückgewonnen.

Hexyl-anisol: 7 g davon 18 Stdn. auf 280—310° gehalten (Ofen) entwickelten beim Öffnen eine beträchtliche Menge brennbares Gas, der Rohrinhalt wurde durch Vakuumdestillation in zwei Fraktionen zerlegt, deren erste, in einer Menge von 2.7 g (= 41.6% d. Th.) bei 125—126°/15 mm übergegangen, sich durch Siedepunkt, Methoxylbestimmung, Schmp. des Sulfonamides und eine Misch-Schmelzprobe (101°) als Pentyl-anisol erwies.

<sup>35)</sup> Klages, B. 32, 1437 [1899].

<sup>36)</sup> ebenda.

0.3664 g Sbst.: 0.4819 g AgJ. —  $C_{12}H_{18}O$ . Ber.  $CH_3O$  17.41. Gef.  $CH_3O$  17.38.

Die zweite Fraktion ging bei 154—155°/15 mm in einer Menge von 2.8 g (= 40.0%) über, gab ein Sulfonamid vom Schmp. 87°, denselben Schmp. bei einer Mischprobe und ist danach unverändertes Hexyl-anisol.

Bei einem Versuch mit 5 g Hexyl-anisol, die 24 Stdn. auf 290—315° erhitzt wurden (Ofen), wurden 1.8 g (= 43.2%) Pentyl- und 1.7 g (= 34.0%) Hexyl-anisol neben dem brennbaren Gase erhalten. 4 g Hexyl-anisol 64 Stdn. auf 315° gehalten (Heizmantel) gaben beim Öffnen des Rohres merkliche Mengen brennbaren Gases und 1.6 g (= 37%) Pentyl- neben 1.7 g (= 42.5%) unverändertem Hexyl-anisol.

Heptyl-anisol: 4 g davon entwickelten nach 18-stdg. Erhitzen auf 280—310° beim Öffnen des Rohres kein Gas, im Vakuum destillierten 2.7 g unverändertes Material bei 155—156°/18 mm als einziges definiertes Produkt über, Schmp. des Sulfonamides und einer Mischprobe 107°.

Eine Wiederholung des Versuches mit dem doppelten Ansatz gab wieder nur Heptyl-anisol zurück.

Erst nach 19-stdg. Erhitzen von 5 g Heptyl-anisol auf 310—320° entwich beim Öffnen des Rohres eine ziemliche Menge brennbaren Gases, bei der Vakuumdestillation wurde wie bei dem Versuch mit Pentyl-anisol als erste Fraktion Anisol isoliert, das in einer Menge von 0.5 g (= 19.0% d. Th.) erhalten und durch den Sdp. von 155—156° und die Methoxylbestimmung gekennzeichnet ist.

0.2400 g Sbst.: 0.5176 g AgJ. —  $C_7H_8O$ . Ber.  $CH_3O$  28.71. Gef.  $CH_3O$  28.50.

Die in einer Menge von 3.0 g (= 60.0%) erhaltene zweite Fraktion besteht zwar in der Hauptsache aus unverändertem Heptyl-anisol, doch sind ihm offenbar Spuren phenolischer Begleitprodukte<sup>37)</sup> beigemischt. Während nämlich sämtliche Fraktionen bei allen anderen Versuchen mit den Anisylparaffinen gegen 20-proz. Natronlauge oder 3-proz., mit etwas Soda versetzte Kaliumpermanganat-Lösung völlig indifferent waren, gab diese hier mit der Lauge geringe Emulsion und entfärbte etwas von der Permanganat-Lösung, wenn auch nur sehr wenig. Nach einigem Schütteln mit methylalkoholischer Kalilauge wurden dann 2.8 g gänzlich indifferenter Flüssigkeit zurückgewonnen, die sich durch den Schmp. des Sulfonamides und einer Mischprobe (107°) als nun reines unverändertes Heptyl-anisol erwies.

Nonyl-anisol: Als 5 g Nonyl-anisol 64 Stdn. auf 315° (Heizmantel) erhitzt wurden, entwich beim Öffnen des Rohres kein Gas, und bei der Vakuumdestillation wurden bei 178—180°/18 mm 4.3 g unverändertes Produkt zurückerhalten.

Stearinsäure-phenylester: Als 5 g davon<sup>38)</sup> im Rohr 48 Stdn. auf 280—315° erhitzt worden, entwich beim Öffnen des Rohres viel brennbares Gas. Aus dem halbfesten Rückstand wurden im Vakuum zwei Fraktionen abgetrieben, der im Kolben verbliebene Rest von 2.0 g besteht größtenteils aus unverändertem Ausgangsmaterial, so daß bei der Berechnung der Ausbeuten lediglich mit 3 g umgesetzten Esters zu rechnen ist. Als erste Fraktion gingen bei 93—94°/30 mm 1.2 g (= 76½% d. Th.) Phenol über, das bald zu den charakteristischen Nadeln erstarrte und mittels Schmelzpunkts, Mischprobe und Eisenchloridreaktion sichergestellt wurde. Als

<sup>37)</sup> vergl. oben, S. 1297.

<sup>38)</sup> nach B. 17, 1330 [1884] dargestellt aus Stearinsäure »Kahlbaum«.

zweite Fraktion destillierten 1.5 g (= fast 85% d. Th.) eines Öles, von dem eine Bestimmung der Verseifungszahl vorgenommen werden sollte. Dabei verbrauchten 1.2968 g des Öles nur 0.38 Milliäquivalente Lauge; die Flüssigkeit hätte danach ein Äquivalentgewicht von 3414 gehabt, d. h. es lag praktisch eine unverseifbare Substanz vor. Diese wurde aus dem Gemisch in reinen, niedrig siedenden, peinlichst fraktionierten Petroläther aufgenommen und gab dann nach dem Trocknen und Abdampfen des Petroläthers durch Destillation unter Atmosphärendruck 1.1 g Kohlenwasserstoff vom Sdp. 264—265°. Schmp.<sup>39)</sup>  $9.7 \pm 0.1^\circ$ . Gegen Säuren oder Laugen völlig indifferent. Danach und nach den Analysendaten liegt *n*-Pentadekan vor.

0.1921 g Sbst.: 0.5938 g CO<sub>2</sub>, 0.2537 g H<sub>2</sub>O. — 0.2436 g Sbst.: 0.7572 g CO<sub>2</sub>, 0.3283 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>. Ber. C 84.86, H 15.14. Gef. C 84.61, 84.80, H 14.78, 15.08.

Bei einer der Wiederholungen dieses Versuches wurden die beim Öffnen des Rohres entweichenden Gase über Wasser aufgefangen, und in ihnen auf übliche Weise Kohlenoxyd (mit Palladiumchlorür) und Acetylen (ammoniakalische Kuprosalzlösung), sowie die Abwesenheit von Äthylen nachgewiesen.

Weiteren Aufschluß brachte ein etwas abweichend verlaufener Versuch, bei dem 10 g des Stearinsäure-phenylesters 64 Stdn. auf 280—310° erhitzt wurden. Der völlig flüssige Rohrinhalt, ein dunkel gefärbtes Öl, entwickelte beim Öffnen viel brennbares Gas, der Rest von 8.5 g lieferte bei der Vakuumdestillation zwar auch als Haupt-(Mittel-)fraktion bei 140—150° (20 mm) übergend das wie oben durch Analyse<sup>40)</sup>, Sdp. und Schmp. identifizierte Pentadekan in einer Menge von 3.5 g (= 59.5% d. Th.), der Vorlauf aber, bei 105° unter 60—70 mm übergend, verhielt sich hier anders. Schon während er sich in der Vorlage sammelte, teilte er sich in zwei Schichten; die obere, mit Wasser mischbare, siedete bei 99—101° unter gewöhnlichem Druck, roch stechend, war sauer und reduzierte Quecksilberoxyd zum Metall, war oder enthielt somit Ameisensäure. Die untere Schicht, unter Atmosphärendruck bei 179—182° unter erkennbarer teilweiser Zersetzung siedend, wurde mit Kalilauge gekocht, beim Ansäuern fiel dann Phenol aus; die von ihm getrennte saure wäßrige Flüssigkeit enthielt, mit Quecksilberchlorid nachgewiesen, Ameisensäure; ursprünglich lag somit ein Gemisch von Phenol und Ameisensäure-phenylester vor<sup>41)</sup>. Weiter wurde hier bei der Destillation eine dritte Fraktion als Nachlauf gefunden, die bei 170—180°/20 mm übergangen sich als freie Stearinsäure erwies, welche z. T. auch aus dem Rückstand noch mittels heißen Alkohols zu extrahieren war und im ganzen in einer Menge von 2.0 g erhalten wurde.

Palmitinsäure-phenylester: 10 g davon<sup>42)</sup> wurden 64 Stdn. auf 290—315° gehalten, beim Öffnen des Rohres entwich viel brennbares Gas,

<sup>39)</sup> Es sei besonders bemerkt, daß dieser auch mit einer größeren durch Wiederholungsversuche gesammelten Menge als Schmelz- wie Erstarrungspunkt mit einem Thermometer mit  $\frac{1}{10}$  Gradeinteilung nach den Regeln der Kryoskopie bestimmt wurde.

<sup>40)</sup> Die oben der Übersichtlichkeit halber gleich mit aufgeführte erste Analyse stammt von diesem Versuch.

<sup>41)</sup> Worauf die Entmischungserscheinungen und die teilweise Verseifung zurückzuführen, blieb uns unklar; an einen Wassergehalt von irgendwelcher präparativen Bedeutung ist bei der Verwendung schmelzpunktsrichtigen Ausgangsmaterials gar nicht zu denken.

<sup>42)</sup> nach B. 17, 1380 [1884] dargestellt aus Palmitinsäure »Kahlbaum«.

der übrige halb feste Rohrinhalt konnte durch Vakuumdestillation in drei Fraktionen zerlegt werden, deren letzte, bei 246—260°/20 mm in einer Menge von 3.6 g übergehend, rasch erstarrte und sich als unverändertes Ausgangsmaterial erwies (Schmp., Mischprobe), dessen Menge bei der Ausbeuteberechnung der beiden eigentlichen Reaktionsprodukte vom Ansatz abgezogen wurde. Als erste Fraktion gingen bei 90—94°/28 mm 1.5 g (= 83 % d. Th.) Phenol über (Schmp., Mischprobe, Eisenchloridreaktion), als zweite sodann bei 125—127°/20 mm 2.2 g (= 62 % d. Th.) einer Flüssigkeit, die sich nach Behandlung mit methylalkoholischer Kalilauge in einer Menge von 2.0 g als reiner Kohlenwasserstoff vom Sdp. 230—234° gewinnen ließ, im Kältegemisch fest wurde und dann bei —5.5° schmolz. Danach wie nach den Analysendaten liegt *n*-Tridekan vor, für das bisher der Schmp. —6.2° angegeben wird, und das für wissenschaftliche Untersuchungen in ganz reiner Form und in Mengen auch von mehreren Grammen wohl auf diesem Wege am bequemsten darstellbar sein dürfte.

0.1998 g Sbst.: 0.6186 g CO<sub>2</sub>, 0.2674 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>. Ber. C 84.69, H 15.32. Gef. C 84.46, H 14.98.

Acrylsäure-phenylester: 5 g wurden 64 Stdn. auf 300—320° erhitzt, die beim Öffnen des Rohres dann entweichenden Gase über Wasser aufgefangen und in ihnen, mit völlig gleichem Resultat wie oben beim entsprechenden Versuch mit Stearinsäure-phenylester, das Vorhandensein von Acetylen und Kohlenoxyd, sowie das Fehlen von Äthylen nachgewiesen. Bei Vakuumdestillation des flüssigen Rohrinhaltes ließen sich bei 94—95° (30 mm) 2.3 g (= 64 % d. Th.) reines Phenol gewinnen (Schmp., Mischprobe).

Überhitzung unter gewöhnlichem Druck.

8 g Stearinsäure-phenylester wurden unter gewöhnlichem Druck 4 Stdn. auf ca. 320° erhitzt, wobei allmählich 1.2 g Phenol (= 57 % d. Th.) übergingen. Die Vorlage war mit Waschflaschen verbunden, deren erste ammoniakalische Cuprosalzlösung zum Nachweis von Acetylen, deren zweite etwas Bromwasser zum Nachweis von Äthylen enthielt. Von diesen bildete sich gar nichts, überhaupt wurde nur auffallend wenig Gas (Kohlenoxyd, vielleicht Wasserstoff?) entwickelt. Der Kolbenrückstand wurde zum eventl. Abtreiben von Pentadekan im Vakuum unter 20 mm auf 220° erhitzt, wobei aber kein Destillat überging. Der Rückstand enthielt, wie eine Probe zeigte, viel unveränderten Ester. Dieser wurde nun mit freier Flamme erhitzt. Das dabei in geringer Menge gebildete Gas wurde wie oben durch die Waschflaschen geleitet, wobei aber wieder kein Acetylen oder Äthylen nachgewiesen werden konnte. Die Hauptmenge des Kolbeninhalts hatte sich schließlich in eine kohlige, schwarze Masse umgewandelt, in der kein unveränderter Ester mehr nachzuweisen war.

Einwirkung von Propionsäure- bzw. Buttersäurechlorid  
auf *N*-Dimethyl-anilin.

führte uns stets zu einem Gemisch der gesuchten Ketone (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.R mit den sekundär aus ihnen entstehenden Äthylenderivaten, vergl. S. 1299. Die Anwesenheit der Ketone wurde durch die Bildung der Phenylhydrazone sichergestellt, die Konstitution im Fall des Propionylderivates durch die Bildung aus Dimethylamino-phenyl-quecksilberchlorid und Propionylchlorid. Die Äthylenderivate lieferten bei der Oxydation das Michlersche Keton, wodurch auch ihre Konstitution sichergestellt ist.

Die Reduktion der Ketone mit der von uns bei den Anisylderivaten angewandten Reduktionsmethode gelang uns selbst in der Modifikation von Wieland<sup>43)</sup> nicht, der bei Anwendung von alkoholischer Salzsäure eine in wäßriger Lösung nicht so weit durchzuführende Reduktion erreichte. Aus den Einzelheiten der in obengenannter Dissertation näher ausgeführten Versuche sei Folgendes erwähnt:

Propionylderivate: Etwas besser als beim Erhitzen der Komponenten für sich oder in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff und Aluminiumchlorid gelang die Kondensation, als wir zu 339 g Dimethylanilin und 60 g Chlorzink unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit allmählich 117 g Propionylchlorid fügten. Das Gemisch wurde über Nacht am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die beim Erkalten gelatinös gewordene Masse wurde mit Alkali zersetzt. Beim Einleiten von Wasserdampf wurden 135 g Dimethylanilin zurückgewonnen. Im Kolben verblieb ein schweres Öl. Dasselbe wurde mit Wasser tüchtig gewaschen und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther und das zurückgebliebene Öl im Vakuum destilliert. Dabei gingen als Fraktion I bei 145—165°/5 mm 15 g hellgelbes Öl, und als Fraktion II bei 166—225°/4 mm 25 g schweres, gelbes Öl über.

Im Kolben verblieb die Hauptmenge als brauner, zäher Rückstand, der zu einer glasigen Masse erstarrte.

a) *p*-Dimethylamino-propio-phenon: Obige »Fraktion I« enthielt einen Körper mit Keton-Eigenschaften. Eine Probe, die unter gewöhnlichem Druck bei 270—272° übergang, lieferte ein Phenylhydrazon. Zu dessen Darstellung wurden einige Tropfen des Öles in wenig 50-proz. Eisessig gelöst und mit dem ungefähr gleichen Volumen Phenylhydrazin versetzt. Nach einiger Zeit schied sich eine Krystallmasse ab, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Die so erhaltenen rein weißen Krystalle schmolzen bei 58°.

#### Synthese des Ketons aus *p*-Dimethylamino-quecksilberchlorid und Propionylchlorid.

7 g Dimethylamino-phenyl-quecksilberchlorid<sup>44)</sup> und 21 g Propionylchlorid wurden im Bombenrohr 9 Stdn. auf 95° erhitzt. 10 g Propionylchlorid wurden durch Abdestillieren aus dem Rohr zurückgewonnen. Das nach dem Alkalischnachen abgeschiedene Öl wurde mit Wasser gut gewaschen und in Äther aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb 1 g braunes Öl zurück, das unter gewöhnlichem Druck von 270—275° übergang. Mit Phenylhydrazin gab dieses Öl in der oben beschriebenen Weise wie das oben erhaltene Keton ein Phenylhydrazon vom Schmp. 58°; Misch-Schmp. 58°.

b) *as.* Bis(-dimethylamino-phenyl)-methyl-äthylen ( $\alpha, \alpha$ -Bis-[dimethylamino-phenyl]- $\alpha$ -propylen): Obige »Fraktion II« erstarrte bereits während der Destillation. Die Krystalle wurden aus Methylalkohol umkrystallisiert und stellten perlmutterartig glänzende Blättchen vom Schmp. 102—103° dar. Ausbeute 20 g (= 6.6% d. Th.). Sie reagierten weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin.

0.1470, 0.1493 g Sbst.: 12.2, 12.7 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{19}H_{26}N_2$ . Ber. N 9.92. Gef. N 9.62, 9.86.

Der Körper zeigte ein eigentümliches Verhalten Brom gegenüber: Auf Zusatz von wenig Brom färbte sich seine methylalkoholische Lösung intensiv blau, um auf

<sup>43)</sup> H. 106, 195 ff.

<sup>44)</sup> B. 35, 2045 [1902]; C. 1901, I 454.



weiteren Bromzusatz in braun überzugehen; dabei wurde kein Bromwasserstoff entwickelt. Nach einiger Zeit verschwand auch die braune Farbe und es trat wieder die ursprüngliche hellgelbe Farbe der Lösung auf. Ähnliche Farbenercheinungen sind auch in Eisessig und Brom zu beobachten.

#### Oxydation des neuen Körpers.

4 g des bei 102—103° schmelzenden Körpers wurden in verd. Schwefelsäure gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur Kaliumbichromat in Schwefelsäure in berechneter Menge zutropfen lassen. Das Gemisch verfärbte sich und erwärmte sich schwach, wurde noch gelinde weiter erwärmt und nach Natriumacetat-Zusatz ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers wurden 1.2 g. eines bald erstarrenden Körpers erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 173° schmolz. Misch-Schmelzprobe mit dem Michlerschen Keton 172°.

Butyrylderivate: Zu 175 g Dimethylanilin und 30 g Zinkchlorid wurden allmählich 60 g Buttersäurechlorid gegeben. Die weitere Behandlung entsprach der obigen. Durch Einleiten von Wasserstoff wurden 80 g Dimethylanilin zurückgewonnen. Durch Destillation des im Kolben verbliebenen Öles wurde zunächst von 120—170°/27 mm siedend ein Vorlauf abgetrennt, es folgten 15 g einer Fraktion von 171—195°/27 mm, die zwar als solche noch nicht mit Phenylhydrazin reagierte, durch erneute Destillation auf Sdp.<sub>27</sub> 180—185° eingeengt aber Keton-Eigenschaften aufwies, indem sie unter den beim Propionylderivat geschilderten Bedingungen ein Phenylhydrazon vom Schmp. 67—68° lieferte. Auch mit Jodmethyl vereinigt sie sich zu einem nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 163° schmelzenden Jodmethylat, das zur Identifizierung geeignet ist. Seine glatte Gewinnung aus dem nach der Reduktionsmethode von Clemmensen behandelten Öl, sowie nach einem Versuch, bei dem dieses in einer Menge von 10 g in 150 g Alkohol gelöst mit 80 g amalgamiertem Zink und 70 g roher Salzsäure zunächst 21 Stdn. im lebhaften Sieden erhalten, schließlich noch 6 Stdn. unter Einleiten von Salzsäuregas gekocht worden waren, beweist, daß das Keton unter diesen Bedingungen gar nicht verändert wird.

Der nach dem Abtreiben der beiden obigen Fraktionen im Kolben verbliebene Anteil an schwerem Öl wurde drei Wochen sich selbst überlassen. Danach hatte sich eine reichliche Menge Krystalle abgeschieden. Dieselben wurden abgesaugt und mit kaltem Holzgeist digeriert, der die letzten Spuren anhaftenden Öles aufnahm. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolzen die rein weißen Krystalle bei 80—81°. Ausbeute 7.5 g (= 4.5% d. Th.). Sie sind offenbar das *as*. Bis(-digmethylamino-phenyl)-äthyl-äthylen. Denn bei der dem Propionylderivat analog ausgeführten Oxydation von 4 g derselben wurden gleichfalls 1.4 g Michlersches Keton gewonnen.

Für die Überlassung der zu diesem Teil unserer Versuche nötigen größeren Mengen von Propionsäure sind wir der Holzverkohlungs-Industrie-A.-G., Konstanz, zu größtem Dank verpflichtet.