Das Cumaron ist in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser und in wäßr, Alkalien dagegen unlöslich. Brom wird in Eisessig entfärbt. Chromtrioxyd in Eisessig ist ohne Einwirkung.

```
C_{12}H_{14}O_3 (206.23). Ber. C 69.9, H 6.8. Gef. (a) C 70.2, 70.0, H 7.2, 7.1. Gef. (b) C 69.7, 69.8, H 7.0, 7.1.
```

 $\begin{array}{llll} Pikrat: Violettbraune \ lange \ Nadeln \ (aus \ Alkohol). \ Schmp. \ 112-114^{0}. \\ C_{12}H_{14}O_{3}.C_{6}H_{3}O_{7}N_{3} \ (435.34). \ Ber. \ C \ 49.7, \ H \ 4.0, \ Gef. \ C \ 49.6, \ 49.4, \ H \ 4.6, \ 4.3. \end{array}$ 

Bei der Ausführung obiger Versuche erfreuten wir uns der geschickten Hilfe von Hrn. Dr. Gy. Gál.

## 137. Alexander Müller, Lajos Toldy und Zoltán van Rácz: Über Metanethol und die Struktur der Polyanethole. (Bis-[propenyl-'phenoläther], XII. Mitteil.\*)).

[Aus d. Organ.- u. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Budapest.] (Eingegangen am 8. September 1944.)

Die Phenylindan-Struktur des Metanethols¹) ist durch den Abbau zu 1-Oxy-6-methoxy-2-methyl-1-{p-methoxy-phenyl}-indanon-(3) (V) an sich noch nicht bewiesen, denn nach neuerlichen Erfahrungen²) ist dadurch die grundsätzliche Möglichkeit einer Phenyltetralin-Struktur nicht ausgeschlossen. Selbst wenn die Phenylindan-Struktur wahrscheinlicher ist, bleibt die Wahl zwischen 6-Methoxy-2-methyl-1-äthyl-1-{p-methoxy-phenyl}-indan und 6-Methoxy-2-methyl-3-äthyl-1-{p-methoxy-phenyl}-indan offen. Die bisher angenommene letztgenannte Struktur ist daher nur mit der analogen Bildungsart des Metanethols und Diisohomogenols aus den entsprechenden methoxylierten a-Methyl-zimtsäuren, ferner der Umlagerung des Isoanethols zu Methanethol zu begründen. Die endgültige Klärung der Frage war nur von einer eindeutigen Synthese des Metanethols zu erhoffen.

Die kürzlich mitgeteilte Synthese des Diisohomogenols³) iieß sich auf Metanethol nicht übertragen, denn es ist uns nicht gelungen, aus p-Methoxy-a-methyl-zimtsäure durch Anlagerung von Anisol  $\beta$ - $\beta$ -Dianisyl-a-methyl-propionsäure herzustellen. Wir haben deshalb 6-Methoxy-2-methyl-indanon-(1) (I) mit p-Brom-anisol grignardiert und das ölige Grignardierungsprodukt (II) durch Wasserabspaltung und anschließende Hydrierung zu 6-Methoxy-2-methyl-1-[p-methoxy-phenyl]-indan (III) verwandelt. Bei dem Versuch, letzteres zu 1-Oxy-6-methoxy-2-methyl-1-[p-methoxy-phenyl]-indanon-(3) (V) zu oxy-dieren, erhielten wir zunächst 1-Oxy-6-methoxy-2-methyl-1-[p-methoxy-phenyl]-inden-(2) (IV), während das Indanonderivat V erst durch energischere Oxydation aus IV oder III entsteht. Gemäß früherer Erfahrungen an dieser, seinerzeit durch Abbau des Metanethols gewonnenen Verbindung, ließ sich das synthetische Produkt in 6-Methoxy-2-methyl-1-[p-methoxy-phenyl]-indenon-(3) (VI) überführen.

- \*) XI. Mitteil.: B. 77, s. vorangehende Mitteil. [1944].
- 1) V. Mitteil.: B. 76, 1119 [1943].
- 2) Vergl. die Oxydation des 6.7-Dimethoxy 3.4-dioxo-2-methyl-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-3.4-dihydro-naphthalins zu 1-Oxy-5.6-dimethoxy-2-methyl-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-indanon-(3), IX. Mitteil.: B. 77, 325–1944
  - 3) X. Mitteil.: B. 77, 343 1944

Die weitere Abwandlung des Indenons VI folgte dem bei der Synthese des Diisohomogenols beschrittenen Weg. Bei der Grignardierung mit Äthylbromid wurde ein Teil allerdings zu 6-Methoxy-2-methyl-1-[p-methoxy-phenyl]-indan (III) zurückreduziert, während das gesuchte, ölige 6-Methoxy-2-methyl-3-äthyl-1-[p-methoxy-phenyl]-indenol-(3) in den Mutterlaugen zurückblieb. Diese Verbindung wurde ebenfalls isoliert und nach vorangegangener Hydrierung der Wasserabspaltung und abermaliger Hydrierung unterworfen. Das entstandene krystallisierte 6-Methoxy-2-methyl-3-äthyl-1-[p-methoxy-phenyl]-indan (VII) erwies sich in jeder Beziehung identisch mit Metanethol. Isoanethol (VIII) ließ sich übrigens mit Titan(IV)-chlorid ebenfalls in Metanethol umlagern, wobei die Ausbeute 18° od. Th. betrug4).

$$VI. \rightarrow CH_3O$$

$$CH.CH_3$$

$$CH_3O$$

$$CH_3$$

$$OCH_3$$

$$VII.$$

$$VII.$$

$$OCH_3$$

$$VIII.$$

$$VIII.$$

$$CH.CH_2.CH_3$$

$$CH.CH_3$$

$$CH_3O$$

$$OCH_3$$

$$VIII.$$

Die somit ermittelte Struktur des Metanethols steht in gewissem Gegensatz zu der Formel IX, die Staudinger und Dreher?) aus dem viscosimetrischen Verhalten und der Entstehung von 1.4 Dianisyl-butadien bei dem thermischen Abbau für die Polyanethole folgerten. Nach dieser Formel soll

Vergi, W., Barasson, J., Einder by, Johnn, chem. Soc. London 1940, 1094.
 A. 517, 73, 4935.

sich Anethol bei der Polymerisation in  $\alpha.\gamma$ -Stellung aktivieren und zu Makromolekülen zusammenlagern, deren Ketten keine C-Methyl-Gruppen enthalten sollten.

Zur präparativen Prüfung dieser Frage schien uns das von Kuhn und L'Orsa angegebene C-Methyl-Bestimmungsverfahren<sup>6</sup>) die gegebene Methode zu sein, vorausgesetzt, daß unter der Einwirkung der konz. Schwefelsäure keine Isomerisierung der Paraffinkette eintritt. Bei der Oxydation niederpolymerisierter Präparate (Polymerisationsgrad: 7—8) ließ sich schon in den ersten Versuchen Essigsäure im Destillat nachweisen, aber die Ausbeute war niedrig, jedoch nur infolge der Schwerlöslichkeit der Polyanethole in dem Oxydationsgemisch. Als wir dieselben durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure in löslicher Form der Oxydation unterworfen haben, konnten wir auf je Anethol-Einheit etwa 0.6 Mol. Essigsäure ermitteln. Die Strukturen der beiden dimeren Anethole (VII und VIII), falls diese wirklich die niedrigsten Polymerhomologe der Polyanethole darstellen, ließen sich demnach mit der früheren, von Staudinger und Brunner<sup>7</sup>) vorgeschlagenen Polyanetholformel X noch eher vereinbaren.

Nach Vorstellungen des Staudingerschen Arbeitskreises<sup>8</sup>) sollen sich jedoch die im Wachstum befindlichen Polymerketten unter Heranbildung einer Doppelbindung stabilisieren. Nach vergeblichen Versuchen, die Doppelbindung nachzuweisen<sup>9</sup>) (außer an Krackprodukten), bleibt diese Auffassung kaum aufrechtzuerhalten. Wir haben Polyanethole vom Polymerisationsgrad 7-—8 in solchen Mengen zu hydrieren versucht, die bei Anwesenheit einer Doppelbindung je Makromolekül hätten leicht feststellbare Mengen von Wasserstoff absorbieren sollen. Es ließ sich jedoch kein nennenswerter Wasserstoffverbrauch verzeichnen, obwohl Isoanethol ohne Schwierigkeit hydriert werden konnte. Die Polyanethole scheinen daher, ebenso wie Metanethol, gesättigte Stoffe zu sein, in welchen vergeblich nach Doppelbindung ge-

<sup>6)</sup> Ztschr. angew. Chem. 44, 847 [1931].

<sup>7)</sup> Helv. chim. Acta 12, 972 [1929].

<sup>8)</sup> H. Staudinger: Die hochmolekularen organ. Verbindungen, Berlin 1932, J. Springer; H. Staudinger, A. Steinhofer u. A. 517, 35 [1935]; vergl. a. P. J. Flory, Journ. Amer. chem. Soc. 59, 241 [1937].

<sup>9)</sup> R. Signer u. J. Weiler. Helv. chim. Acta 15, 649 [1932]; H. Staudinger u. A. Steinhofer, a. a. O.

fahndet wird. Risi und Gauvin kommen an niederpolymerisierten Polystyrolen zu ähnlicher Schlußfolgerung <sup>10</sup>).

Nach obigen Befunden schlagen wir für die Polyanethole die Formel XI vor, die dem gesättigten Charakter und der Gegenwart von C-Methyl-Gruppen Rechnung tragend, nur insofern unvollständig bleibt, als sie die eventuellen Verzweigungen der Kette<sup>11</sup>) nicht zum Ausdruck bringt.

## Beschreibung der Versuche.

## Synthese des Metanethols.

p-Methoxy-a-methyl-zimtsäure: 10 g Anisaldehyd, 7.7 g Propionsäure-anhydrid und 5 g wasserfreies Natriumacetat werden im Einschmelzrohr 24 Stdn. auf 170—190° erhitzt. Farblose Nadein (aus Alkohol). Schmp. 154°. Die 5 g betragende Ausbeute verringert sich auf 4 g, wenn das Gemisch unter Rückfluß und nur 12 Stdn. auf 180° erhitzt wird.

a-Methyl-β-[p-methoxy-phenyl]-propionsäure: 15 g der obigen Säure werden in 300 ccm Alkohol, in Ggw. von Palladium-Tierkohle hydriert. Verbr. 1920 ccm Wasserstoff in 90 Min. (ber. 1760 ccm). Die hydrierte Säure erstarrt bei der Destillation (Sdp-18, 308°) zu langen farblosen Nadeln vom Schmp. 40°. Ausb. 12.5 g.

a-Methyl-β-[p-methoxy-phenyl]-propionylchlorid: 10 g der voranstehenden Säure werden mit 20 ccm reinem Thionylchlorid 1 Stde, auf 60° erwärmt, dann im Vak. fraktioniert. Farblosses Öl vom Sdp.<sub>23</sub>: 167°. Aush. 9 g.

6-Methoxy-2-methyl-indanon- $(3)^{12}$ ) (1): 10 g des Säurechlorids werden in 100 ccm Kohlenstoffdisulfid gelöst und unter Eiskühlung und ständigem Schütteln mit

- <sup>10</sup>) Canad, Journ. Res. (B) 14, 255 [1936], C. 1987 I, 3461.
- <sup>11</sup>) H. Staudinger u. G. V. Schulz, B. 68, 2320 [1935].
- <sup>42</sup>) K. v. Auwers u. E. Auffenberg, B. 52, 112 [1919].

2.5 g gepulvertem sublim, Aluminiumchlorid versetzt. Das Gemisch wird 5 Mm, bei Eiswassertemp., dann 15 Min, bei Raumtemp, stehengelassen, nachher in Eiswasser gegossen und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformschicht liefert ein blaßgelbliches Öl vom Sdp.<sub>10</sub> 148°, Ausb. 6 g. Semicarbazon: Farblose Nädelchen vom Schmp, 216°.

6-Methoxy-2-methyl-1-[p-methoxy-phenyl]-indan (III): Die Lösung von 1.8 g Magnesiumspänen in 10.2 g p-Bromanisol und 40 ccm absol. Äther wird mit in 20 ccm absol. Äther aufgelösten 7 g 6-Methoxy-2-methyl-indanon-(3) (I) tropfenweise versetzt, das Gemisch 30 Min. auf dem Dampfbad erwärmt, abgekühlt, in eiskalte 3-proz. Ammoniumchloridlösung gegossen und ausgeäthert. Die mit Ammoniumchlorid- und mit Thiosulfatlösung gewaschene äther. Schicht ergibt beim Eindampfen ein, im wesentlichen aus 1-Oxy-6-methoxy-2-methyl-1-[p-methoxy-phenyl]-indan (II) bestehendes rotgelbes Öl. Dieses wird mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann in Wasser gegossen und nach Zerstörung des Anhydrids mit Natronlauge in Äther aufgenommen. Aus der mit 5-proz. Sodalösung gewaschenen Ätherschicht wird ein rötlicher, öliger Destillationsrückstand erhalten, der in Alkohol wiedergelöst, bei der Hydrierung innerhalb 60 Min. 280 ccm Wasserstoff aufnimmt. Aus der filtrierten Lösung ließen sich 3.6 g öliges 6-Methoxy-2-methyl-1-[p-methoxy-phenyl]-indan (III) isolieren, die für die weiteren Umsetzungen in dieser Form verwendet wurden. Auf Animpfen setzt langsame Krystallisation ein. Nach wiederholtem Umlösen aus Alkohol: Farblose lange Nadeln vom Schmp. 100-101<sup>o</sup>.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (268.20). Ber. C 80,6, H 7.5. Gef. C 80.2, 80.6, H 7.8, 7.8.

1-Oxy-6-methoxy-2-methyl-1-[p-methoxy-phenyl]-inden-(2) (IV): Der Lösung von 7 g des obigen (öligen) Indans III in 120 ccm Eisessig werden 3.6 g Chromtrioxyd (2 Atome Sauerstoff je Mol.) in 20 ccm Eisessig zugetropft und bei Raumtemp. stehengelassen. Das Gemisch wird nach 24 Stdn. mit Wasser verdünnt und mit Benzol ausgezogen. Die mit Sodalösung gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete Benzollösung hinterläßt beim Eindampfen einen festen Rückstand, der aus Alkohol in dünnen, farblosen Plättchen krystallisiert. Schmp. 141—142°. Brom wird rasch verbraucht, Alkali oder Mineralsäuren sind dagegen ohne Einwirkung. Chromsäure oxydiert das Produkt zu V.

 $C_{18}H_{18}O_3$  (282.33). Ber. C 76.6, H 6.4. Gef. C 76.5, H 6.5.

1-Oxy-6-methoxy-2-methyl-1-[p-methoxy-phenyl]-indanon(3) (V): 7 g des (öligen) Indans III werden in 120 ccm Eisessig gelöst und mit 10.9 g Chromtrioxyd (6 Atome Sauerstoff je Mol.) in 40 ccm Eisessig versetzt. Weitere Aufarbeitung wie bei IV: Öl, welches beim Anreiben mit Alkohol zu farblosen Nädelchen erstarrt. Schmp. (2-mal aus Alkohol) 1160 bis 1170. Keine Schmelzpunktserniedrigung mit dem farblosen Abbauprodukt des Metanethols<sup>1</sup>). Ausb. 1.2 g.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (298.33). Ber. C 72.5, H 6.1. Gef. C 72.8, 72.6, H 6.0, 6.1. Semicarbazon: Lange farblose Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 135°.

6-Methoxy-2-methyl-1-[p-methoxy-phenyl]-indenon-(3) (VI): 1 g der Verbindung V wird mit 25 ccm 2-n. Natriummethylatlösung 10 Min. gekocht, dann mit Wasser versetzt und mit Benzol ausgezogen. Das nach dem Verjagen des Benzols zurückgebliebene Öl krystallisiert aus Alkohol in flachen orangegelben Nadeln. Schmelzpunkt nach wiederholtem Umlösen aus Alkohol 132°. Keine Schmelzpunktserniedrigung mit dem gelben Abbau-

produkt des Metanethols<sup>1</sup>). Ausb. 0.6 g. Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn V in Eisessig-Schwefelsäure 9:1 auf dem Dampfbad erwärmt wird.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (280.31). Ber. C 77.1, H 5.7. Gef. C 76.8, 76.9, H 5.8, 5.8. Phenylhydrazon: Hellgelbe Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 141°.

6-Methoxy-2-methyl-3-äthyl-1-[p-methoxy-phenyl]-indan, synthet. Metanethol (VII): Eine Auflösung von 0.36 g Magnesiumspänen in 1.6 g Äthylbromid und 25 ccm absol. Äther wird unter Kühlung mit 2 g reinstem, festem, 6-Methoxy-2-methyl-1-[p-methoxy-phenyl]-indenon (VI) versetzt. Letzteres löst sich unter Entfärbung und Bildung eines Niederschlags schnell auf. Das Gemisch wird unverzüglich in eiskalte Ammoniumchloridlösung gegossen und schnell ausgeäthert. Die mit Ammoniumchlorid- und mit Thiosulfatlösung gewaschene äther. Schicht ergibt beim Verdampfen ein hellgelbes Öl, das in Alkohol hydriert (Palladium-Tierkohle) 175 ccm Wasserstoff aufnimmt. Der ölige Destillationsrückstand der filtrierten Lösung krystallisiert aus wenig Alkohol in farblosen Büscheln des 6-Methoxy-2-methyl-1-[p-methoxy-phenyl]-indans (III) vom Schmp. 100° bis 102° (nach 2-mal. Umlösen aus Alkohol) und einer Ausb. von 1.0 g (Gef. C 80.4, H 4.4).

Die Mutterlaugen werden wieder eingedampft und das erhaltene Öl mit 10 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stdn. gekocht. Das in der üblichen Weise als bräunliches Öl isolierte Reaktionsprodukt nimmt in alkohel. Lösung 80 ccm Wasserstoff bei der Hydrierung auf (30 Min.). Die filtrierte und eingedampfte Lösung ergibt ein farbloses Öl, welches aus wenig Alkohol in langen farblosen Nadeln krystallisiert. Schmp. nach 2-mal. Umlösen aus Alkohol oder Eisessig 137—138°, Misch-Schmp. mit bei 132° schmelzendem Metanethol 134° bis 137°. Ausb. 0.35 g.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (296.4). Ber. C 81.0, H 8.2. Gef. C 81.2, 81.1, H 8.1, 8.2.

Dibromderivat: Obiges Produkt wird in Eisessig mit wenig Brom versetzt, das ausgeschiedene Bromderivat nach 24 Stdn. abgesaugt und aus Eisessig umgelöst<sup>4</sup>). Farblose Nadeln vom Schmp. 138—139<sup>6</sup> und Misch-Schmp. 136—138<sup>6</sup>.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (454.21). Ber. C 52.9, H 4.9. Gef. C 52.8, 53.1, H 5.0, 5.0.

Dinitroderivat: VII wird mit Eisessig übergossen und durch Zusatz von wenig konz. Salpetersäure bei Raumtemp. allmählich gelöst. Nach 24 Stdn. werden die gelblichen Nädelchen abgesaugt<sup>4</sup>). Schmp. und Misch-Schmp. 191<sup>6</sup>.

 $C_{20}H_{22}O_6N_2$  (386,38). Ber. N 7.3. Gef. N 7.5, 7.4.

Metanethol (VII) aus Isoanethol (VIII): 2.75 g reinstes Isoanethol werden unter starker Kühlung mit 1 ccm Titan(IV)-chlorid vermischt und 3 Stdn. bei Raumtemp. aufbewahrt. Das viscose Gemisch wird mit 50 ccm Benzol und 20 ccm 20-proz. Salzsäure verrieben und die Benzolschicht, nach Waschen mit verd. Natronlauge und mit Wasser, eingedampft. Der ölige Rückstand krystallisiert aus Eisessig. Schmp. nach 2-mal. Umlösen 131—133°. Ausb. 0.50 g = 18% d. Theorie<sup>4</sup>).

Sowohl Isoanethol wie Metanethol nehmen unter den Bedingungen der Jodzahlbestimmung nach H. P. Kaufmann  $^{13}$ ) (0.15 g Sbst. in 10 eem Chloroform mit 50 eem absol. Metanethol versetzt, der 10% wasserfreies Natriumbromid und 0.57% reinstes Brom enthält) innerhalb 2 Stdn. etwas mehr als 2 Atome Brom auf.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup>) Ztschr. Unters. Lebensmittel **51**, 11 [1926].

## Untersuchung von Polyanethol-Präparaten.

- a) Eine Lösung von 5 g Anethol in 5 ccm trocknem Benzol wird unter Eiskühlung mit 1 ccm Titan(IV)-chlorid tropfenweise versetzt und bei Raumtemp, aufbewahrt. Nach 2 Stdn. wird mit 20 ccm Benzol verdünnt, mit 10-proz. Salzsäure mehrfach ausgeschüttelt, dann mit 5-proz. Natronlauge und schließlich mit Wasser ausgewaschen. Das nach Verdampfen des Benzols zurückgebliebene Öl zerfällt beim Durchkneten mit mehrfach erneuertem analysenreinen Methylalkohol zu einem farblosen Pulver, das mit kaltem Wasser gewaschen und im Vak.-Exsiccator getrocknet wird. Das Produkt verflüssigt sich zwischen 95° und 110°. Mol.-Gew. (nach Rast best.): 1090, Polymerisationsgrad etwa 7. Ausb. 3.0 g.
- b) 10 g Anethol werden in 10 ccm trocknem Benzol in der obigen Weise mit 2 ccm Zinn(IV)-chlorid behandelt<sup>7</sup>). Das Produkt verflüssigt sich bei 90—100°, nach 2-mal. Auskochen mit reinstem Methylalkohol 115—135°. Mol.-Gew. 1220, Polymerisationsgrad etwa 8.

Hydrierungsversuch: 20 g des Präparats a) werden in 130 ccm gereinigtem Essigester in Ggw. von 0.5 g aushydrierter 7-proz. Palladium-Tierkohle bei Raumtemp. und Atmosphärendruck zu hydrieren versucht. In 30 Min. wurden 36 ccm Wasserstoff aufgenommen, weiterer Verbrauch ließ sich nicht mehr verzeichnen (ber. für eine Doppelbindung in (C<sub>1e</sub>H<sub>12</sub>O)<sub>7</sub> vom Durchschnitts-Mol.-Gew. 1037 = 448 ccm). Im Blindversuch (ohne Polyanethol) wurden 10 ccm Wasserstoff absorbiert. Präparat b) verbraucht unter den gleichen Bedingungen 44 ccm Wasserstoff.

Oxydation nach Kuhn und L'Orsa: 2.0 g des Präparats a werden durch 12-stdg. Schütteln in 20 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und mit 50 ccm Wasser versetzt. Die klare kirschrote Lösung wird in einem mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Schliffapparat mit einem Gemisch von 120 ccm 5-n. Natriumbichromatlösung, 55 ccm konz. Schwefelsäure und 100 ccm Wasser vermischt. Der Kolbeninhalt wird vorsichtig angewärmt, dann 2 Stdn. gekocht. Die überschüss. Chromsäure wird durch Eintropfen von 10-proz. Wasserstoffperoxyd in die abgekühlte Lösung reduziert (Farbumschlag nach Smaragdgrün). Unter weiterer Kühlung werden 120 g 50-proz. Kalilauge, nachher 60 cem Phosphorsäure (d 1.7) zugesetzt, dann der Rückflußkühler mit dest. Wasser ausgespült und zum absteigenden Kühler umgestellt. Das Gemisch wird langsam wieder angewärmt und das Wasser unter 2-mal. Nachtropfen von je 25 ccm abdestilliert. Die vereinigten Destillate enthalten keine Spuren von Schwefelsäure. Durch Titrieren mit 0.1-n. Natronlauge (Phenolphthalein) wurden in 2 Versuchen 0.535 bzw. 0.504 g Essigsäure ermittelt.

 $(C_{10}H_{12}O)_n$ . Bef. C-CH<sub>3</sub> 10.3. Gef. C-CH<sub>3</sub> 6.7, 6.3.

In Versuchen, in denen das Praparat unt Chromsäure in Abwesenheit von Schwefelsaure oxydiert wurde, ging die Substanz nicht vollständig in Lösung. Die erhaltenen Werte schwankten zwischen  $C_{\rm c}$  «CH $_2$  4.3 –4.9.

Der Eindampfrückstand der titrierten Lesungen wird in wenig Wasser gelöst, mit 10-proz. Silbernitratlösung gefalb und das erhaltene Silberacetat aus Wasser umkrystallisiert.

 $C_2H_3O_2A2 \approx 166.92$ , Ber. A2 = 64.6, Gef. Ag 64.0.

0.7 g entwässerter Eindampfrankst auf ergeben beim 5-stdg. Erhitzen auf 165° bis 170° mit 2 g salzsaurem Anibe. Elles Franzechte und Herauslösen mit 20 ccm heißem Wasser glänzende farblose Planzeckte auf Aller und Schmp. und Misch-Schmp. 115°.