

# Neue Synthesen von Aldehyden

(I. Mitteilung)

von

**Ernst Späth.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1914.)

## Allgemeines.

Gelegentlich von Versuchen zur Aufklärung des eigenartigen Reaktionsverlaufes bei der Einwirkung von Cyankalium auf Phenylacetaldehyd<sup>1</sup> versuchte ich diese Umsetzung auch an substituierten Phenylacetaldehyden und ähnlichen derartigen Verbindungen durchzuführen. Bei der Synthese dieser Stoffe stieß ich jedoch auf bedeutende Schwierigkeiten, da ein Teil der bekannten Darstellungsmethoden überhaupt versagte oder von zu schwer herstellbaren Materialien ausging, ein anderer Teil dagegen schlechte Ausbeuten lieferte. Ich war deshalb genötigt, neue Wege zu diesen Verbindungen aufzusuchen und nach manchen Mißerfolgen, die indes wieder zu anderen Tatsachen führten, fand ich mehrere Synthesen, über deren eine ich im folgenden berichte.

Der leitende Gedanke der ersten Versuche war, den aus Äthoxyacetaldehyd und einem Alkyl(Aryl)magnesiumhaloid gewonnenen Glykoläther zu verseifen und so über den wahrscheinlich intermediär gebildeten Vinyläther zum Aldehyd zu gelangen.

---

<sup>1</sup> Ernst Späth, Monatshefte für Chemie, 33, 1029 (1912).

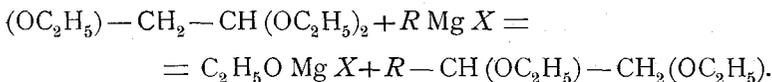


und daß manche Äther mittels dieser Reaktion Ersatz eines Alkoxylys gegen Alkyl(Aryl) erfahren.

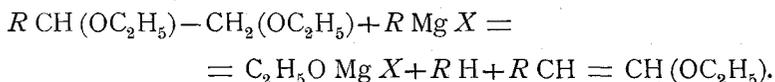


Ich konnte nun auch vor einiger Zeit zeigen,<sup>1</sup> daß bei Acetalen durch Alkyl(Aryl)magnesiumhaloide Ersatz eines Alkoxylys gegen Alkyl(Aryl) erzielt wird. Daher war zu erwarten, daß Äthoxyacetal eine ähnliche Umsetzung geben und so zu einer geeigneten Aldehydsynthese führen werde.

In der Tat ergab sich, daß beim Einwirken von Alkyl(Aryl)magnesiumhaloiden auf Äthoxyacetal, das sich als ein leicht herstellbarer Körper erwies, folgende Reaktion eintritt:



Nebenbei entstehen nach folgender Umsetzung Vinyläther:



Erhitzt man diese Äther mit verdünnter Schwefelsäure, so werden sie über den unbeständigen Vinylalkohol zum Aldehyd verseift.

Damit ist eine nicht unbequeme Synthese von Aldehyden der Formel  $RCH_2 - CHO$  ermöglicht und es wird im folgenden gezeigt, daß selbst sehr empfindliche Aldehyde auf diese Weise gewonnen werden können.

Die hierbei dargestellten substituierten Phenylacetaldehyde sind sehr angenehm riechende Substanzen, welche verdienen würden, als Riechstoffe angewendet zu werden. Indes sind sie gegen Säuren und Alkalien überaus empfindlich und erstarren bei längerem Aufbewahren zu glasigen Substanzen.

Einige der bereiteten Alkylmagnesiumhaloide sind dadurch ausgezeichnet, daß sie infolge der beim Aufblasen von Luft

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 35, 330 (1914).

oder Sauerstoff erfolgten Autoxydation wundervolle Lumineszenzerscheinungen geben. So leuchtet *p*-Chlorphenylmagnesiumbromid intensiv grünlichblau, *m*, *p*-Dimethylphenylmagnesiumbromid gelblichweiß.

### Experimentelles.

Die Alkylmagnesiumhaloide wurden mit den von mir früher empfohlenen Vorsichtsmaßregeln hergestellt.<sup>1</sup> Die Einwirkung des Äthoxyacetal auf die Grignard'sche Verbindung geschah in einem Jenaer Kolben, der in ein leicht längere Zeit konstant heiß bleibendes Metallbad eintauchte. Der aufgesetzte Kühler war mit ruhendem Wasser gefüllt, so daß der abströmende Äthyläther entweichen konnte. Nach Ablauf der Einwirkung wurde mit verdünnter Salz- oder Essigsäure zersetzt und mit Äther aufgenommen. Die getrocknete Lösung wurde im Vakuum destilliert. Die Verseifung der Äther geschah, wenn nicht anders vermerkt, in folgender Weise. Zu einem im Jenaer Kolben befindlichen kochenden Gemisch von 100  $cm^3$  konzentrierter Schwefelsäure und 200  $cm^3$  Wasser ließ ich in dem Maße, als das Reaktionsgemisch mit dem Wasserdampf durch den angesetzten Kühler abströmte, den Glykoläther zutropfen und sorgte dafür, daß die Schwefelsäure stets gleiche Konzentration hatte. Die Abscheidung des Aldehyds aus dem mit Äther aufgenommenen Destillat geschah durch Natriumbisulfit.

### Äthoxyacetal.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Äthoxyacetal wurde Bromacetal verwendet, das nach der guten Methode von P. Freundler und Ledru<sup>2</sup> bequem gewonnen werden kann.

Ich verwendete folgendes etwas vereinfachtes Verfahren.

200 g Paraldehyd wurden in einen dickwandigen Becher gegeben, in dem sich eine mit Wasser beschickte Kühlschlange

<sup>1</sup> Ernst Späth, Monatshefte für Chemie, 34, 1972 (1913).

P. Freundler und Ledru, C. r. de l'Acad., 140, 794 (1905).

befand. Während ein Elektromotor für Durchmischung sorgte, ließ ich in dem Maße, als Umsetzung eintrat, 1 kg technisches Brom, d. i. etwas weniger als die berechnete Menge, allmählich hinzutropfen. Das Gemisch wurde gegen Ende dickflüssiger, was vielleicht durch die Bildung der Verbindung  $\text{BrCH}_2\text{—CH}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{Br} \end{matrix}$  erklärt werden könnte. Bei einer Temperatur von  $+10^\circ$  des Wasserleitungswassers stieg die des Reaktionsgemisches bei gut geleiteter Operation nie über  $+13^\circ$ . Nachdem alles Brom gebunden war, wurde in 3 l absoluten Äthylalkohol gegossen und 12 Stunden stehen gelassen. Die weitere Behandlung geschah nach P. Freundler und Ledru. Beim Destillieren wurden zunächst 400 g rohes, bei 60 bis  $68^\circ$  und 10 mm siedendes Bromacetal erhalten, das bei nochmaligem Fraktionieren bei 11 mm und 62 bis  $64^\circ$  überging.

Da die Umsetzung des Bromacetals mit Natriumäthylat schon bei  $100^\circ$  eine vollständige ist, scheint mir diese Methode zur Gewinnung von Äthoxyacetal bequemer zu sein als die von Lieben<sup>1</sup> angegebene, der Natriumäthylat bei  $150^\circ$  auf Chloracetal einwirken ließ. Auch ist es unnötig, beim Arbeiten mit Bromacetal auf  $160^\circ$  zu erhöhen, wie Pinner<sup>2</sup> angibt.

40 g Natrium wurden in 500 cm<sup>3</sup> absolutem Äthylalkohol gelöst und 120 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol unter beständigem Umschwenken des Kolbens abdestilliert. Zum erkalteten Gemisch wurden 300 g Bromacetal gegeben und nach Ablauf der ersten Einwirkung 24 Stunden am Wasserbad erhitzt. Dann wurde in Wasser gegossen und mehrmals ausgeäthert. Die entwässerte ätherische Lösung wurde im Vakuum destilliert. 170 g gingen bei 58 bis  $63^\circ$  und 10 mm über. Diese Fraktion wurde 2 Stunden mit Natrium am Rückflußkühler gekocht und von neuem destilliert, wobei fast alles bei 57 bis  $58^\circ$  und 11 mm überging.

<sup>1</sup> Lieben, Ann. d. Chem., 146, 196 (1868).

<sup>2</sup> Pinner, Ber., 5, 150 (1872).

### Phenylacetaldehyd.

Aus Phenylmagnesiumbromid und Äthoxyacetal entsteht, wie ich vor einiger Zeit beschrieb,<sup>1</sup> 1-Phenyl, 1, 2-Diäthoxyäthan in einer Ausbeute von 40%. Beim Wiederholen dieses Versuches in etwas größerem Maßstab erhielt ich außerdem noch Phenylvinyläthyläther, der bei 10 *mm* und 98 bis 99° siedet.

Auch Jodbenzol ist für diese Umsetzungen geeignet. So bekam ich aus 1.22 g Magnesium, 10.2 g Jodbenzol und 8.1 g Äthoxyacetal 5.47 g des bei 10 *mm* und 100 bis 110° siedenden Äthergemisches.

Beide Äther, sowohl der Diäthyläther des 1-Phenyl, 1, 2-Dioxyäthans als auch der Phenylvinyläther sind zur Aldehydgewinnung geeignet. Dies ist insofern von Bedeutung, als die Verbindungen nahe aneinander siedend und kaum völlig getrennt werden können. Das durch Verseifen dieser Äther erhaltene Gemisch von unverändertem Äther und Aldehyd wurde mittels Natriumbisulfit vom Aldehyd befreit und von neuem der Verseifung unterworfen. Die von mehreren solchen Operationen gesammelten Bisulfitverbindungen wurden in wässriger Suspension in einen Kolben gegeben, Dampf durchgeblasen und im Maße, als der Aldehyd abdestillierte, langsam die berechnete Menge Sodalösung tropfenweise hinzugegeben. Bei der Zersetzung der später erhaltenen Bisulfitverbindungen wurde stets in gleicher Weise vorgegangen.

Der so gewonnene, bei 84 bis 86° und 10 *mm* siedende Phenylacetaldehyd zeigte alle Eigenschaften dieser Verbindung und gab auch das bei 93° schmelzende Oxim.

Das aus Chloracetaldehyd und Phenylmagnesiumbromid gewonnene 1-Phenyl, 1-Oxy-2-Chloräthan lieferte beim Behandeln mit Natriumäthylat in der Hauptsache Styroloxyd neben wenig 1-Phenyl, 1-Oxy, 2-Äthoxyäthan.

Der dazu verwendete Chloracetaldehyd wurde durch Destillieren von trimerem Chloracetaldehyd bei gewöhnlichem Druck gewonnen. Im Vakuum ist der polymerisierte Chloracetaldehyd, wenn er von jeder Spur Schwefelsäure befreit

<sup>1</sup> Ernst Späth, Monatshefte für Chemie, 35, 332 (1914).

ist, ohne Zersetzung flüchtig und gibt eine bei 10 *mm* und 142 bis 144° siedende Flüssigkeit, die beim Eintragen einer Spur festen polymeren Chloracetaldehyds sogleich erstarrt.

Zur Gewinnung des Chlorhydrins wurde in eine aus 3·1 g Magnesium und 20 g Brombenzol bereitete Lösung 7 g Chloracetaldehyd, der mit absolutem Äther verdünnt war, eingetragen. Beim Verarbeiten wurden 10 g einer bei 112 bis 114° und 10 *mm* siedenden Flüssigkeit erhalten, die 1-Phenyl, 1-Oxy, 2-Chloräthan ist.

0·1398 g gaben 0·3140 g CO<sub>2</sub> und 0·0732 g H<sub>2</sub>O. Gef. C 61·26, H 5·86%, ber. für C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>OCl C 61·33, H 5·80%.

9 g des Chlorhydrins wurden mit einer aus 1·5 g Natrium und 25 *cm*<sup>3</sup> absolutem Äthylalkohol bereiteten Lösung vermischt. Nach kurzem Erwärmen am Wasserbade wurde in Wasser eingetragen und ausgeäthert. Beim Destillieren der mit Natriumsulfat getrockneten Lösung erhielt ich die Hauptmenge bei 12 *mm* und 70 bis 87° und einen kleinen Teil bei 12 *mm* und 87 bis 125°.

Die erste Fraktion ging beim Redestillieren bei 77·5 bis 78·5° und 12 *mm* über und war Styroloxyd C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH—CH<sub>2</sub>.



0·1251 g gaben 0·3647 g CO<sub>2</sub> und 0·0751 g H<sub>2</sub>O. Gef. C 79·51, H 6·72%, ber. für C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O C 79·97, H 6·71%.

Die zweite Fraktion siedete beim Redestillieren bei 11 *mm* und 118 bis 120° und wog 1·6 g.

0·1421 g gaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0·1723 g AgJ. Gef. OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 23·25%, ber. für C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) 27·11% OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Dieses noch etwas unreine 1-Phenyl, 1-Oxy, 2-Äthoxyäthan liefert in früher beschriebener Weise Phenylacetaldehyd.

### *o*-Methylphenylacetaldehyd.

Eine aus 9·96 g Magnesium und 88 g *o*-Jodtoluol bereitete Lösung wurde bei 100° konzentriert und dann mit 70 g Äthoxyacetal 18 Stunden auf 145 bis 155° erhitzt. Beim

Aufarbeiten wurden 33 g bei 110 bis 125° (10 mm) erhalten. Bei nochmaligem Destillieren bekam ich einen kleineren Teil bei 100 bis 110° und 10 mm und neben einer Zwischenfraktion einen größeren bei 119 bis 121° und 9 mm.

Die erste Fraktion ging bei nochmaligem Sieden bei 103 bis 106° und 10 mm über und ist nicht ganz reiner *o*-Methylphenylvinyläthyläther.

0·1291 g gaben bei der Äthoxylbestimmung 0·1967 g AgJ. Gef.  $\text{OC}_2\text{H}_5$  29·19%, ber. für  $\text{C}_9\text{H}_9(\text{OC}_2\text{H}_5)$  27·78%  $\text{OC}_2\text{H}_5$ .

Die höhere Fraktion ist der Diäthyläther des 1 *o*-Methylphenyl, 1, 2-Dioxyäthans.

0·1400 g gaben bei der Äthoxylbestimmung 0·2943 g AgJ. Gef.  $\text{OC}_2\text{H}_5$  40·31%, ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  43·27%  $\text{OC}_2\text{H}_5$ .

Beide Äther und die Zwischenfraktion wurden zur Darstellung des Aldehyds verwendet, die mittels verdünnter Schwefelsäure in früher beschriebener Weise erfolgte. Aus 30 g der Bisulfitverbindung wurden, wie vorher beschrieben, 8 g *o*-Methylphenylacetaldehyd erhalten, der eine bei 10 mm und 92° siedende, farblose und sehr angenehm nach Blüten riechende Flüssigkeit darstellt. Dieselbe Substanz erhielt M. Kronik<sup>1</sup> aus *o*-tolylessigsäurem Barium und Ameisensäurem Barium als eine gelblich gefärbte Flüssigkeit.

Das Oxim des *o*-Methylphenylacetaldehyds bildet eine bei 102 bis 103° schmelzende Krystallmasse, für die Kronik<sup>1</sup> den Schmelzpunkt 99 bis 100° angibt.

### *m*-Methylphenylacetaldehyd.

Eine aus 66 g *m*-Jodtoluol und 7·32 g Magnesium bereitete und bei 110° konzentrierte Lösung wurde mit 50 g Äthoxyacetal 16 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Beim Verarbeiten wurden 18·7 g bei 10 mm und 110 bis 125° erhalten. Dieses Äthergemisch wurde sogleich mit verdünnter Schwefelsäure verseift und so über die Bisulfitverbindung der *m*-Methylphenylacetaldehyd als eine bei 94° und 10 mm siedende,

<sup>1</sup> M. Kronik, Chem. Zentr., 1910, II, 1051.

angenehm und etwas schwächer als die *o*-Verbindung riechende Flüssigkeit erhalten.

0·1148 *g* gaben 0·3372 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0779 *g* H<sub>2</sub>O. Gef. C 80·11, H 7·59%, ber. für C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O C 80·55, H 7·52%.

### *p*-Methylphenylacetaldehyd.

Eine aus 17·1 *g* *p*-Bromtoluol und 2·43 *g* Magnesium bereitete und konzentrierte Lösung wurde mit 16·2 *g* Äthoxyacetal während  $\frac{3}{4}$  Stunden von 110 bis 200° erhitzt und dann noch 3 Stunden auf 175 bis 180° belassen. Beim Verarbeiten erhielt ich außer einem Vorlauf 9·1 *g* bei 118 bis 125° und 10 *mm*. Beim Redestillieren ging die Hauptmenge bei 120 bis 122° und 10 *mm* über.

Nach der Äthoxylbestimmung liegt das 1-[*p*-Methylphenyl], 1, 2-Diäthoxyäthan vor.

0·1828 *g* gaben 0·4115 *g* AgJ. Gef. OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 43·17%, ber. für C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 43·27% OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Der Äther wurde, wie eingangs beschrieben, verseift und gab eine Bisulfitverbindung, aus welcher der bei 96° und 10 *mm* siedende, von Kling<sup>1</sup> auf anderem Wege erhaltene *p*-Methylphenylacetaldehyd abgeschieden wurde.

### *m, p*-Dimethylphenylacetaldehyd.

Dieser Aldehyd wurde mittels Chloracetaldehyd synthetisiert.

62 *g* 1, 2-Dimethyl, 4-Brombenzol<sup>2</sup> und 8·4 *g* Magnesium wurden zur Reaktion gebracht. Dann ließ ich zu dieser Lösung, die im Dunkeln beim Daraufblasen von Luft eine weißlichgelbe Lumineszenz gab, 26 *g* in absolutem Äther gelösten Chloracetaldehyd zutropfen. Das so erhaltene rohe Chlorhydrin wurde im Vakuum getrocknet und dann mit einer aus 8 *g* Natrium in 150 *cm*<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol bereiteten Lösung 20 Minuten am Wasserbad erwärmt. Beim

<sup>1</sup> K. Kling, Chem. Zentr., 1908, I, 951.

<sup>2</sup> Dargestellt nach Jacobson, B. 17, 2372 (1884).

Verarbeiten erhielt ich 16·9 g von 100 bis 135° und 12 g von 135 bis 155° und 10 mm.

Die niedriger siedende Fraktion ging bei nochmaligem Destillieren bei 105 bis 108° und 10 mm über. Es ist eine eigenartig riechende Flüssigkeit, die kein Methoxyl enthält und sich mit Natriumbisulfit nicht verbindet. Nach der Verbrennung halte ich sie für *m, p*-Dimethylphenyläthylenoxyd.

0·1165 g gaben 0·3447 g CO<sub>2</sub> und 0·0871 g H<sub>2</sub>O. Gef. C 80·69, H 8·37; ber. für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O C 81·03, H 8·17 $\frac{0}{10}$ .

Die bei 135 bis 155° siedende Fraktion gab bei nochmaligem Destillieren 7·1 g bei 144 bis 149° und 10 mm. Es liegt 1-[*m, p*-Dimethylphenyl], 1-Oxy, 2-Methoxyäthan vor.

I. 0·0633 g gaben bei der Hydroxylbestimmung nach Tchugajeff und Zerewitinoff 9·4 cm<sup>3</sup> Methan bei 23° und 744 mm.

II. 0·2036 g gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·2306 g AgJ.

Gef. I. OH 10·16, II. OCH<sub>3</sub> 14·96 $\frac{0}{10}$ .

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>(OH)(OCH<sub>3</sub>) 9·44 $\frac{0}{10}$  OH, 17·22 $\frac{0}{10}$  OCH<sub>3</sub>.

Beim Verseifen dieses Äthers mit verdünnter Schwefelsäure wurden 14·08 g Bisulfitverbindung gewonnen, die 5 g einer sehr angenehm riechenden, bei 10 mm und 112 bis 114° siedenden Flüssigkeit gaben.

Es liegt *m, p*-Dimethylphenylacetaldehyd vor.

0·1083 g gaben 0·3192 g CO<sub>2</sub> und 0·0787 g H<sub>2</sub>O. Gef. C 80·38, H 8·13 $\frac{0}{10}$ ; ber. für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O C 81·03, H 8·17 $\frac{0}{10}$ .

#### *o, p*-Dimethylphenylacetaldehyd.

9·76 g Magnesium wurden mittels 92 g 1,3-Dimethyl, 4-Jodbenzol gelöst und zu dem bei 110° konzentrierten Gemisch allmählich 66 g Äthoxyacetal gegeben. Nach 12stündigem Erhitzen auf 150 bis 160° wurde wie gewöhnlich aufgearbeitet und hierbei 25 g bei 120 bis 145° erhalten. Diese Fraktion, die nach meinen Erfahrungen ein Gemisch von *o, p*-Dimethylphenylvinyläthyläther und 1-[*v, p*-Dimethyl-phenyl], 1,2-Diäthoxyäthan sein dürfte, gab beim Verseifen und

Reinigen in öfter beschriebener Weise 7·6 g des bei 106 bis 108° und 10 mm siedenden *o*, *p*-Dimethylphenylacetaldehyds.

0·1142 g gaben 0·3387 g CO<sub>2</sub> und 0·0845 g H<sub>2</sub>O. Gef. C 80·89, H 8·28%, ber. für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O C 81·03, H 8·17%.

### *p*-Chlorphenylacetaldehyd.

100 g Äthoxyacetal wurden mit einer aus 12·2 g Magnesium und 96 g *p*-Chlorbrombenzol bereiteten und bei 110° konzentrierten Lösung 5½ Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Dabei erhielt ich außer einem Vorlauf 25 g bei 10 mm und 125 bis 140°. Beim Redestillieren ging das meiste bei 126 bis 129° und 9 mm über. Es ist 1-[*p*-Chlorphenyl], 1, 2-Diäthoxyäthan.

I. 0·1447 g gaben bei der Halogenbestimmung nach Carius 0·0798 g Ag Cl.

II. 0·1715 g gaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0·3896 g Ag J.

Gef. Cl 13·64, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 43·56%.

Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Cl = C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>Cl(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> Cl 15·51, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 39·41%.

Durch Verseifen dieses nicht völlig reinen Äthers mit Schwefelsäure wurde der bei 104 bis 106° und 10 mm siedende *p*-Chlorphenylacetaldehyd erhalten.

0·1248 g gaben 0·2833 g CO<sub>2</sub> und 0·0513 g H<sub>2</sub>O. Gef. C 61·91, H 4·60%. Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>OCl 62·13% C, 4·57% H.

Mittels Chloracetaldehyd konnte ich den *p*-Chlorphenylacetaldehyd nicht erhalten. Zunächst gewann ich nach früheren Versuchen 1-[*p*-Chlorphenyl], 1-Oxy, 2-Chloräthan.<sup>1</sup>

26 g dieser Verbindung wurden mit einer aus 3·5 g Natrium und 50 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol bereiteten Lösung vermischt. Nach Ablauf der lebhaften Reaktion und weiterem dreistündigen Stehen wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. 15·5 g gingen bei 10 mm und 100 bis 110° über, dann folgte eine kleine, bis 180° inkonstant siedende Fraktion.

<sup>1</sup> Ernst Späth, Monatshefte für Chemie, 35, 473 (1914).

Die Hauptmenge ging bei nochmaligem Destillieren bei 10 *mm* und 102 bis 103° als eine stark aromatisch riechende Flüssigkeit über. Sie enthält kein Methoxyl und reagiert nicht mit Natriumbisulfit. Es ist daher wahrscheinlich *p*-Chlorphenyl-äthylenoxyd.

0·2870 *g* gaben bei der Halogenbestimmung nach Carius 0·2365 *g* Ag Cl.

Gef. Cl 20·38%, ber. für  $C_8H_7OCl$  22·95%.

---