

Zur Kenntnis des o-Oxyphenylacetylen.

Von

V. Prey und G. Pieh.

Aus dem Institut für organische Chemie und aus dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 9. Juni 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1949.)

Die Untersuchungen über die Einwirkung von Pyridiniumverbindungen¹ auf Phenoläther wurden durch Spaltungsversuche an Heterocyclen mit inneren Sauerstoffbrücken, wie Furan, Cumaron und Diphenylenoxyd fortgesetzt. Von diesen Verbindungen ist das Verhalten des Cumarons, das durch sein Vorkommen im Steinkohlenteer², Braunkohlenteer³ und Buchenholztee⁴ ein wichtiges Produkt der modernen chemischen Technik ist, besonders interessant.

Furan selbst und die meisten seiner Derivate und Homologen werden im sauren Medium ziemlich leicht gespalten⁵, wobei verschiedene Abbauprodukte entstehen. Eine Erklärung für den Reaktionsverlauf der sauren Aufspaltung von Furanderivaten mit einer Doppelbindung in α -Stellung versuchte A. B. Tschitschibabin⁶ unter Bezugnahme auf die Arbeiten von W. Markwald⁵.

¹ V. Prey, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 156 (1943).

² G. Kraemer und A. Spilker, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 78 (1890).

³ G. Kraemer und A. Spilker, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 2257 (1900).

⁴ A. v. Wacek und E. Nittner, Cellulosechemie **29**, 29 (1940).

⁵ F. Dietrich und D. Paal, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 1086 (1877). — C. Harries, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 37 (1898). — R. Pummerer und W. Gump, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 999 (1923). — W. Markwald, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 2811 (1877); **21**, 1398 (1878). — H. P. Tennissen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 784 (1929). — Sh. Fried und R. D. Kleene, J. Amer. chem. Soc. **62**, 3258 (1940). — R. Paul, C. r. Acad. Sci. Paris **212**, 398 (1941). — W. Borsche und Mitarbeiter, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 957 (1938).

⁶ Chem. Zbl. **1932** I, 3409; Chim. et Ind. (3) **27**, 563 (1932).

Auch durch Hydrierung mit katalytisch angeregtem Wasserstoff kann die Sauerstoffbrücke des Furankerns gesprengt werden, wie bei Furfurol⁷ und Furfurylamin⁸ gezeigt wurde.

Eigene Versuche, den Furanring mit Pyridiniumverbindungen aufzuspalten, blieben erfolglos.

Wie beim Furan, führt auch beim Cumaron und Diphenylenoxyd die Hydrierung zur Sprengung der Sauerstoffbrücke. Aus Cumaron und seinen Isomeren entstehen dabei o-Äthylphenol⁹, o-Äthylcyclohexanol¹⁰ sowie Thymol oder Menthol¹¹. Als Abbauprodukte des Diphenylenoxyds konnten Benzol, Phenol^{12, 13}, Oxybiphenyl und Biphenol nachgewiesen werden¹³. Bei Verwendung von Molybdän-Hydrierungskatalysatoren wurde o-Cyclohexylphenol und 2-Phenylcyclohexanol gewonnen¹⁴.

Während sich also bei der Hydrierung Furan, Cumaron und Diphenylenoxyd ganz analog verhalten, werden im Gegensatz zum Furan das Cumaron und Diphenylenoxyd nur durch alkalische Agenzien gespalten. Diphenylenoxyd gibt im Autoklaven unter Einwirkung von Ätzkali bei Temperaturen über 250° o,o'-Dioxydiphenyl¹⁵ und mit metallischem Natrium bei 200° o-Oxydiphenyl¹⁶ in einer Ausbeute von 8%.

Bei den eigenen Spaltungsversuchen am Diphenyl mit Pyridinnatrium wurde o-Oxydiphenyl in 15%iger Ausbeute erhalten, und zwar ohne Verwendung eines Autoklaven.

Wie Diphenylenoxyd, wird auch Cumaron von Ätzkali bei 300 bis 320° mit 78%iger Ausbeute zu o-Kresol abgebaut¹⁷.

Einwirkung von alkohol. Lauge¹⁸ bei 200° führt nach 24stündigem Erhitzen im Autoklaven zu o-Oxyphenyl-essigsäure (II) und o-Oxyphenyl-äthylalkohol (III). Daneben wurde noch eine niedrigsiedende phenolische Fraktion gefunden, in der die Forscher o-Oxystyrol (IV) und o-Oxyphenylacetylen (V) vermuteten, die sie aber weder isolieren noch identifizieren konnten. Sie nahmen für ihre Spaltungsversuche nachstehende Reaktionsfolge an:

⁷ I. Koimatsu und R. Takomoto, Chem. Zbl. 1927 II, 2545.

⁸ W. H. Kaufmann und R. Adams, J. Amer. chem. Soc. 45, 3029 (1923).

⁹ H. Alexander, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 2409 (1892).

¹⁰ H. J. Schwikim und Mitarbeiter, Chem. Zbl. 1941 I, 891.

¹¹ Schering-Kahlbaum, Chem. Zbl. 1930 I, 2011; E. P. 295001.

¹² T. Ogawa, Chem. Zbl. 1931 II, 2009.

¹³ O. Kruber, D. R. P. 513027, D. R. P. 545583.

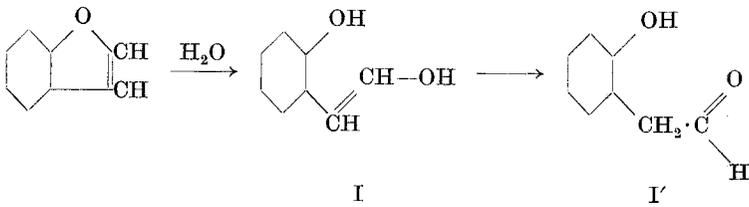
¹⁴ C. C. Hall und C. M. Cawley, Chem. Zbl. 1939 II, 633.

¹⁵ O. Kruber, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1878 (1939).

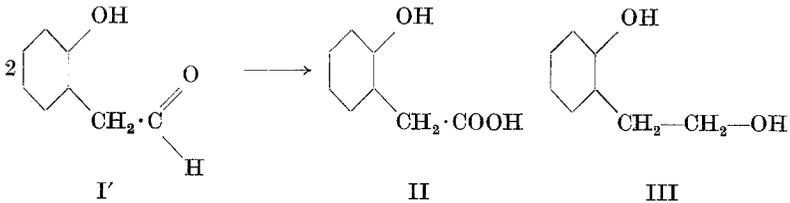
¹⁶ R. Weißgerber, Chem. Zbl. 1930 I, 3357; D. R. P. 492064.

¹⁷ R. Weißgerber und Ch. Seidler, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 2088 (1927).

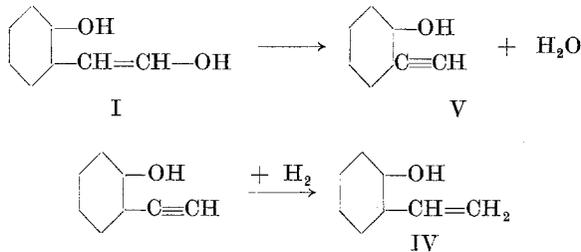
¹⁸ R. Stoermer und B. Kahlert, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 1807 (1901); 35, 1630 (1902); Liebigs Ann. Chem. 313, 79 (1900).



I' soll durch die alkohol. KOH Disproportionierung in II und III erleiden.



Auch die Bildung von IV und V kann bei Annahme des Zwischenproduktes I erklärt werden.



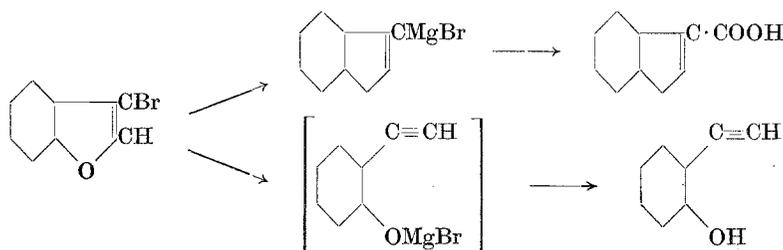
Weder das Zwischenprodukt I noch I' konnten isoliert werden.

In Fortsetzung dieser Arbeiten wurde später noch *o*-Äthylphenol und Hydrocumaron unter den Spaltungsprodukten identifiziert. Auch bei der Einwirkung von alkohol. KOH auf Monochlorcumaron wurde neben anderen Spaltprodukten eine Substanz erhalten, in der *Stoermer* ein Phenol vermutete (violette Eisenchloridreaktion), von der er schreibt, es liege vielleicht die Verbindung *o*-Oxyphenylacetylen vor. Schließlich erhielt er bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Chlorcumaron bei möglichst niedriger Temperatur eine stark riechende, leicht flüchtige Substanz, der er eine ringförmige Struktur mit Acetylenbindung zuschrieb. Läßt man alkohol. KOH mit 2-Bromcumaron reagieren, so findet man unter den Reaktionsprodukten auch 2-Äthoxycumaron, dessen Bildung durch das intermediäre Auftreten eines Heterocyclus mit Acetylen-

¹⁹ J. V. Nef, Liebigs Ann. Chem. 308, 268 (1899).

bindung erklärt wird, an den dann analog den Ergebnissen von *Nef*¹⁹ Alkohol unter Bildung von 2-Äthoxycumaron angelagert wird. *Nef* stellte aus Phenylacetylen durch Anlagerung von Alkohol den Phenylvinyläther dar.

Auch bei dem Versuch, aus 3-Bromcumaron und Mg-Cu-Legierung *Grignardsche* Verbindungen zu bilden, wurde beim Einleiten von CO₂ an Stelle der erwarteten Cumaron-3-carbonsäure ein Produkt erhalten, in welchem o-Oxyphenylacetylen vermutet wurde²⁰.



Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß o-Oxyphenylacetylen bei der Cumaronspaltung unter den Reaktionsprodukten stets vermutet, aber nie eindeutig gefunden und identifiziert wurde.

Bei unseren eigenen Versuchen wurde Cumaron mit Pyridin und Natrium 4 Stunden am Rückflußkühler auf 180 bis 190° im Ölbad erhitzt und dann in bekannter Weise¹ aufgearbeitet.

Dabei wurde ein Öl mit kreosotähnlichem Geruch, das eine intensive violette Eisenchloridreaktion zeigte, erhalten und das nach mehrmaliger Destillation bei 15 Torr einen Kochpunkt von 74,5° hatte; die Ausbeute war 84% vom Cumaron. Durch Abkühlen in einer Kältemischung erstarrte das Öl zu weißen Kristallen; Analyse und Eigenschaften der Verbindung ergaben einwandfrei das Vorliegen von o-Oxyphenylacetylen.

Die Gegenwart einer freien phenolischen OH-Gruppe ist durch die Eisenchloridreaktion, Löslichkeit in Laugen, Methylierbarkeit und Methoxylzahl und durch verschiedene Derivate, wie das Nitrobenzoat, Dinitrobenzoat, Phenylurethan und Diphenylurethan gesichert.

Das Vorhandensein der Acetylengruppe wurde einerseits durch die Aufnahme von 2 Molen Wasserstoff pro 1 Mol o-Oxyphenylacetylen bei der Hydrierung (Pd-Katalysator) und Identifizierung des Hydrierungsproduktes als o-Äthylphenol, andererseits durch die Herstellung des Silberacetylids und Silberbestimmung erwiesen.

Die Bildung von o-Äthylphenol bei der Hydrierung beweist auch gleichzeitig die Orthostellung der Hydroxyl- zur Acetylengruppe.

o-Oxyphenylacetylen wurde damit erstmalig einwandfrei dargestellt,

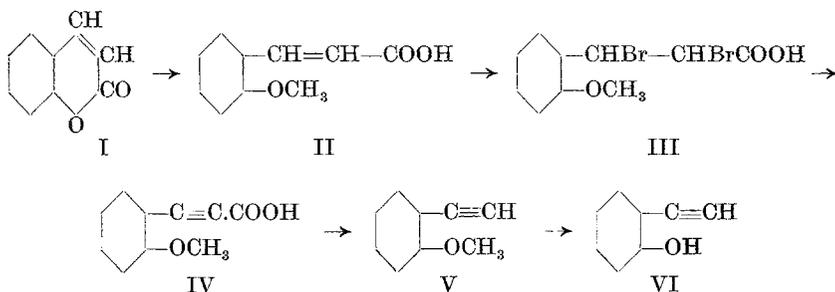
²⁰ *T. Reichstein und I. Baund, Helv. chim. Acta* **20**, 892 (1937).

identifiziert und physikalische Kennzahlen sowie Derivate davon beschrieben.

Vergleicht man den Siedepunkt des o-Oxyphenylacetylen Sdp.₁₅ = 74,5° mit dem des o-Methoxyphenylacetylen Sdp.₁₅ = 99°, so kann man feststellen, daß das freie Phenol entgegen der allgemeinen Regel beträchtlich niedriger siedet als sein Methyläther. Solche Siedepunktanomalien zeigen o-substituierte Phenole, soweit die Möglichkeit einer Chelatbindung besteht²¹.

In Anbetracht der festgestellten Siedepunktanomalie wurde versucht, das Oxyphenylacetylen durch eine in allen Zwischenstufen einwandfrei gesicherte Synthese herzustellen und so die durch Analyse gefundene Konstitutionsformel zu erhärten.

Ausgangsprodukt bei dem ersten Syntheseversuch war Cumarin (I), welches in die Methylcumarinsäure²² (II) übergeführt wurde. Durch Bromieren wurde daraus die o-Methoxy- α,β -dibrompropionsäure (III) und aus dieser durch Abspaltung von Bromwasserstoff die o-Methoxyphenylpropionsäure (IV) gewonnen. Bis zu dieser Stufe verliefen die einzelnen Reaktionen glatt und mit guter Ausbeute. Die nun notwendige Decarboxylierung, die nach vielen bekannten Methoden versucht wurde, mißlang oder führte in diesem Falle zu unerwünschten Nebenprodukten.



Während die Phenylpropionsäure²³ und auch die p-Methoxyphenylpropionsäure²⁴ bei der Einwirkung von Anilin glatt decarboxyliert werden, gelingt dies bei der o-Methoxyverbindung nicht. Auch die Destillation der Ca- oder Ba-Salze der o-Methoxyphenylpropionsäure gibt nur Spuren der Acetylenverbindung im Gegensatz zur Phenylpropionsäure²⁵, die in guter Ausbeute Phenylacetylen gibt.

²¹ B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, S. 169. 1938. — K. Kunz, Angew. Chem. **52**, 436 (1939). — H. Hoger, Z. Elektrochem. **49**, 97 (1943). — B. C. Curran, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1835 (1945).

²² R. Stoermer und C. Friemel, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 1843 (1911).

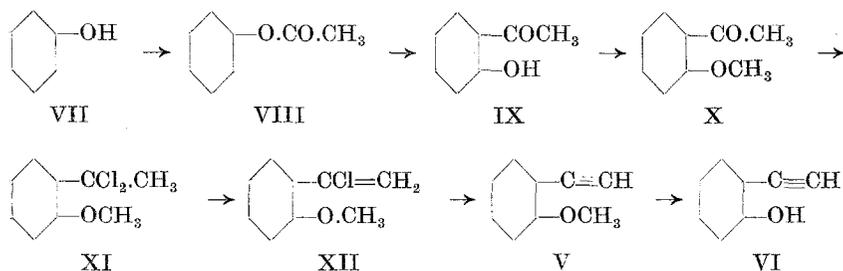
²³ A. F. Hollemann, Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 157 (1896).

²⁴ N. Reyhler, Bull. Soc. chim. France (3) **17**, 513 (1897).

²⁵ C. Glaser, Liebigs Ann. Chem. **154**, 151 (1870).

Beim Erhitzen der o-Methoxyphenylpropionsäure mit Wasser im Rohr auf 140°, sowie bei der Wasserdampfdestillation des Kupfersalzes bildet sich vorwiegend o-Methoxyacetophenon, während aus der Phenylpropionsäure²⁵ bzw. deren Kupfersalz²⁶ in guter Ausbeute Phenylacetylen entsteht.

Phenol (VII) war das Ausgangsprodukt zu einem weiteren Syntheserversuch.



Zuerst wurde Phenylacetat (VIII) hergestellt und dieses durch *Friesche* Verschiebung und Methylierung in das o-Methoxyacetophenon übergeführt (X). Durch Behandlung des letzteren mit Phosphorpentachlorid wurde das o-Methoxy- α,α -dichloräthylbenzol (XI) sowie das o-Methoxy- α -chlorstyrol (XII) hergestellt. Die Abspaltung von Chlorwasserstoff führte dann zum o-Methoxyphenylacetylen (V) und nach der Ätherspaltung schließlich zum o-Oxyphenylacetylen (VI).

Die Halogenwasserstoffabspaltung wurde in zwei Stufen über das o-Methoxy- α -chlorstyrol durchgeführt, da bei der Einwirkung von Natriumamid auf α,α -Dichloralkylbenzole nicht nur Acetylen, sondern auch Äthylenverbindungen entstehen können²⁷.

Auch hier verliefen alle Reaktionen mit Literatursausbeuten und darüber, nur die Abspaltung des Chlorwasserstoffs mit Natriumamid²⁷ ergab eine sehr mäßige Ausbeute an o-Methoxyphenylacetylen.

Durch Spaltung mit Pyridin und Natrium wurde, ebenfalls mit ziemlich schlechter Ausbeute, das freie Phenol erhalten. Beide Acetylenverbindungen konnten durch Analyse und Derivate einwandfrei identifiziert werden. Die physikalischen Konstanten sowie das chemische Verhalten waren in allen Fällen vollkommen identisch mit denen des aus Cumaron durch Ätherspaltung gewonnenen o-Oxyphenylacetylen bzw. dem daraus durch Methylierung erhaltenen o-Methoxyphenylacetylen. Es erscheint also die Konstitutionsformel vollkommen gesichert, wenn sie auch nicht alle Feinheiten der Molekülstruktur ausdrückt.

Eine weitere Eigentümlichkeit zeigt das Silbersalz des o-Oxyphenyl-

²⁶ F. Straus, Liebigs Ann. Chem. **342**, 221 (1905).

²⁷ M. Bourguet, Ann. Chimie (X) **3**, 228 (1924).

acetylen $C_6H_5(OH) \cdot C \equiv C \cdot Ag \cdot AgNO_3$ (gefällt aus alkohol. Lösung mit alkohol. Silbernitratlösung). Läßt man dieses unverschlossen am Licht stehen, so verfärbt es sich alsbald über Gelb, Braun nach Schwarz und es tritt deutlich ein aromatischer Geruch auf.

Diese Erscheinung wurde quantitativ untersucht durch Aufschlänmen des Silbersalzes in Wasser unter Rühren und Bestrahlung mit UV-Licht. Es trat sofort Verfärbung ein und nach 4 Stunden war das Silbersalz einheitlich schwarz geworden. Bei der Bromierung der entstandenen Verbindung wurden weiße Kristalle erhalten, die einen Schmp. von 88° zeigten (Cumarondibromid $F = 88^\circ C$). Auch ein Mischschmp. mit Cumarondibromid ergab keine Depression. Es war also aus dem Silbersalz des o-Oxyphenylacetylen in 50% Ausbeute Cumaron entstanden.

Der Versuch wurde sowohl mit synthetischem als auch mit dem durch Spaltung aus Cumaron entstandenen o-Oxyphenylacetylen durchgeführt und in beiden Fällen war das Ergebnis das gleiche.

Zusammenfassend kann man sagen, daß bei der Spaltung von Cumaron mit Natrium und Pyridin eine Substanz gewonnen wurde, der unter Zugrundelegung der Analysenergebnisse und der durchgeführten Synthesen die Formel eines o-Oxyphenylacetylen zugeschrieben werden muß.

Der anomale Siedepunkt des o-Oxyphenylacetylen sowie der Ringschluß des Silbersalzes im Licht machen es wahrscheinlich, daß auch beim o-Oxyphenylacetylen die Möglichkeit zur Ausbildung einer cyclischen Wasserstoffbrücke (Chelat)²¹ besteht. Es sind derzeit Untersuchungen im Gange, um durch entsprechende Messungen festzustellen, ob ein solcher Zustand tatsächlich vorliegt.

Experimenteller Teil.

Die Versuchsanordnung zur Spaltung des Cumarons mit Pyridin und Na ist dieselbe, die schon bei der Spaltung von Diaryläthern¹ beschrieben wurde. Die Versuchsbedingungen wurden so verändert, daß eine möglichst große Ausbeute erzielt wurde.

G.-Mol Cumaron	G.-Mol Na	G.-Mol Pyridin	Dauer in Stunden	Temperatur °C	Ausbeute in Prozenten von Cumaron
$\frac{1}{10}$	$\frac{3}{10}$	$\frac{6}{10}$	4	190	20,0
$\frac{1}{10}$	$\frac{3}{10}$	$\frac{8}{10}$	4	190	70,0
$\frac{1}{10}$	$\frac{3}{10}$	$\frac{12}{10}$	4	190	84,0
$\frac{1}{10}$	$\frac{3}{10}$	$\frac{15}{10}$	4	190	75,0

Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse geschah wieder in üblicher Weise durch Verdünnen mit Pyridin, Pyridin-Wasser und Wasser. Das nicht umgesetzte Cumaron wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die wäßr. alkal. Flüssigkeit wird mit verd. HCl bis zur kongosauren Reaktion versetzt und

das freie Phenol mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mehrmals mit verd. HCl geschüttelt, mit Wasser säurefrei gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde bei 15 Torr destilliert und ging innerhalb eines Grades bei 73 bis 74° über. Es wurde noch zweimal destilliert, worauf das erhaltene Öl einheitlich bei 74,5° C übergang. Das vollkommen farblose Destillat wurde in einer Eis-Kochsalzmischung abgekühlt und erstarrte strahlenförmig. Die Kristalle sind im Kühlschrank gut haltbar und schmelzen bei + 19°. In geschmolzenem Zustande tritt selbst unter Stickstoffatmosphäre schon nach einigen Stunden Verfärbung ein und nach einigen Tagen vollständige Verharzung. Die Verbindung ist löslich in Äther, Alkohol, Azeton, Chloroform, Petroläther, Essigester, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

o-Oxyphenylacetylen. Schmp. + 19° C; Dichte + 20°: 1,0739; n_D^{20} : 1,5822.

C_8H_6O . Ber. C 81,33, H 5,12. Gef. C 81,2, H 5,25.

Molgew. (kryoskop. in Benzol) ber. 118,13, gef. 118,42.

*Hydrierung mit Pd auf Bariumsulfat in Eisessig*²⁸. 1,0607 g Sbst. verbrauchten 397 ccm H₂ (ber. 402,1 ccm H₂ entsprechend 2 Mole H₂ auf 1 Mol Acetylenbindung u. norm. Bed.).

Das Hydrierungsprodukt wurde isoliert und destillierte bei 745 Torr und 194 bis 195°; davon wurde ein 3,5-Dinitrobenzoat hergestellt, das nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 107° schmolz. (*o*-Äthylphenol siedet bei 760 Torr zwischen 195 und 197°, sein 3,5-Dinitrobenzoat schmilzt bei 108°.)

Beim Versetzen einer alkohol. Lösung des *o*-Oxyphenylacetylen mit ammoniakal. Cuprosalz- bzw. alkohol. Silbernitratlösung entstehen voluminöse Niederschläge von Kupfer- bzw. Silberacetylid. Diese sind gegen Schlag unempfindlich, verpuffen aber in der Flamme ziemlich heftig.

o-Oxyphenylacetylen Silber:

$C_8H_5OAg \cdot AgNO_3$. Ber. Ag 54,6. Gef. Ag 54,8.

Zur weiteren Charakterisierung wurden noch einige gut kristallisierende Derivate des *o*-Oxyphenylacetylen hergestellt und analysiert.

3,5-Dinitrobenzoat²⁹ aus Alkohol, Schmp. 169°.

$C_{15}H_8O_6N_2$. Ber. N 8,97. Gef. N 8,9.

p-Nitrobenzoat³⁰ aus 75%igem Alkohol, Schmp. 110,5°.

$C_{15}H_9O_4N$. Ber. C 67,42, H 3,4. Gef. C 67,35, H 3,54.

Diphenylurethan aus Ligroin, Schmp. 107,5°.

$C_{21}H_{15}O_2N$. Ber. C 80,50, H 4,82. Gef. C 80,45, H 4,84.

Phenylurethan aus Alkohol, Schmp. 103°.

Durch Methylieren des *o*-Oxyphenylacetylen mit Dimethylsulfat³¹ in alkalischer Lösung wurde das *o*-Methoxyphenylacetylen hergestellt. Sdp.₁₅ 97 bis 98°. Methoxygehalt³²: Ber. 23,4. Gef. CH₃O 23,3.

²⁸ C. Kolber und A. Schwarz, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 1951 (1912).

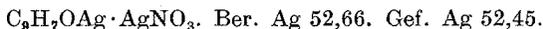
²⁹ M. Philips und G. Kremann, J. Amer. chem. Soc. 53, 1924 (1928).

³⁰ F. Reindl, Liebigs Ann. Chem. 466, 145 (1928).

³¹ L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, S. 243. — N. Ullmann, Liebigs Ann. Chem. 327, 114 (1903); 340, 208 (1905).

³² Kirpal und Bühn, Mh. Chem. 36, 853 (1915).

Mit alkohol. Silbernitratlösung entsteht o-Methoxyphenylacetylsilber.



Methylcumarinsäure (II)²². 75 g Cumarin ergaben 78 g Methylcumarinsäure, das sind 86,6% d. Th. Schmp. 90° (Lit. 88 bis 89°).

o-Methoxyphenyl- α,β -dibrompropionsäure (III) nach einer Vorschrift zur Herstellung von Phenylpropionsäure²³. 78 g Methylcumarinsäure gaben 124 g o-Methoxyphenyldibrompropionsäure, das sind 85% d. Th. Schmp. 169° (Lit. 170°).

o-Methoxyphenylpropionsäure (IV)²⁴. 124 g o-Methoxyphenyl- α,β -dibrompropionsäure ergaben 51,2 g o-Methoxyphenylpropionsäure, das sind 80,0% d. Th. Die Säure war im unreinen Zustand sehr unbeständig, konnte aber aus Cyclohexan oder aus Petroläther im reinsten Zustand erhalten werden. Schmp. 127° (Lit. 124 bis 126°).

Versuche zur Decarboxylierung der o-Methoxyphenylpropionsäure (IV). 1. 10 g (IV) und 90 g Anilin wurden zirka 4 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt²⁴. Das Reaktionsgemisch wurde in Äther aufgenommen und das Anilin mit verd. Säure ausgewaschen. Darnach wurde mit einer 10%igen Sodalösung die unveränderte Säure ausgezogen und der Äther nach Waschen und Trocknen abdestilliert. Es wurden nur Spuren eines Öles erhalten, das mit ammoniakal. Cuprosalzlösung keine Acetylenreaktion zeigte. Von einer weiteren Untersuchung wurde Abstand genommen.

2. 10 g (IV) und 50 g Wasser wurden im Rohr 4 Stdn. auf 140° erhitzt²⁵. Das dabei erhaltene Öl 4,4 g (das sind 63,0% d. Th.) wurde abgetrennt und gab mit ammoniakal. Cuprosalzlösung Gelbfärbung. Beim Destillieren ging fast das ganze Öl, mit Ausnahme eines ganz geringen Vorlaufes, bei 245° (755 Torr) über (o-Methoxyacetophenon siedet bei 245°). Der Vorlauf, der nur 0,1 g betrug, gab mit Cuprosalzlösung einen gelben Niederschlag.

3. 4,0 g o-methoxyphenylpropionsäures Calcium und 20 g Calciumhydroxyd wurden innig gemischt und trocken destilliert.

Fraktion	I	100 bis 180°	0,5 g
	„	II	180 bis 280° 1,2 g
	„	III	280 bis 400° 2,3 g

Mit ammoniakal. Cuprosalzlösung gab die erste und die zweite Fraktion eine Gelbfärbung, aber keinen Niederschlag, so daß nur Spuren der erwarteten Acetylenverbindung vorhanden sein konnten.

4. 8,8 g (IV) wurden mit 7,0 g Natriumbikarbonat in Wasser in Lösung gebracht und durch Zugabe von 8,8 g Kupferchlorid gefällt. Nun wurde in den entstandenen Brei von Kupferkarbonat und o-methoxyphenylpropionsäurem Kupfer Dampf eingeblasen; es trat CO₂-Entwicklung ein und ein helles Öl wurde mit dem Wasserdampf übergetrieben. Während das Destillat zu Beginn eine deutliche Acetylenreaktion zeigte, war dies nach einiger Zeit nicht mehr der Fall. Das Öl wurde abgetrennt und destillierte bei 760 Torr bei 245° (Methoxyacetophenon siedet bei 245°).

Derselbe Versuch mit überhitztem Wasserdampf und unter Zugabe von Calciumchlorid zur Reaktionsflüssigkeit zwecks Siedepunktserhöhung auf 140° ergab ebenfalls nur Spuren der erwarteten Acetylenverbindung.

5. 30 g o-Methoxyphenyl- α,β -dibrompropionsäure wurden mit 200 ccm

²³ M. Reimer, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2510 (1942).

²⁴ R. Fittig und R. Claus, Liebigs Ann. Chem. **269**, 7 (1892).

Chinolin 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde Wasser zugegeben und das Chinolin mit verd. HCl gebunden. Es wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit verd. HCl, 10%iger Sodalösung behandelt und schließlich mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein dunkles Öl, das im Vak. von 15 Torr destilliert wurde.

Fraktion I bis 134° 0,1 g
 „ II 134 bis 135° 2,7 g

Die Fraktion I gab eine violette Eisenchloridreaktion, aber keine Acetylenreaktion mit ammoniakal. Cuprosalzlösung. Fraktion II zeigte weder Acetylen- noch Eisenchloridreaktion. Eine *Beilstein*-Reaktion auf Halogen war positiv. Methoxylgehalt³⁵: Gef. 13,75. Ber. 14,5. Methoxylgehalt und Sdp. würden auf die Verbindung o-Methoxy- β -bromstyrol hinweisen. o-Äthoxy- β -bromstyrol Sdp.₁₅ 144 bis 147°. Eine nähere Identifizierung wurde nicht vorgenommen und die Versuche, da o-Oxyphenylacetylen nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden konnte, nicht weiter verfolgt.

Phenylacetat (VIII)³⁶. 200 g Phenol ergaben 280 g Phenylacetat, das sind 96,5% d. Th. Sdp.₁₀ 79° (Lit. Sdp.₁₅ 84 bis 85°).

o-Oxyacetophenon (IX)³⁷. 280 g Phenylacetat gaben 117,8 g o-Oxyacetophenon, das sind 40,0% d. Th. Sdp.₁₅ 99 bis 100° (Lit. Sdp.₁₅ 100°).

o-Methoxyacetophenon (X)³⁸. Die Methylierung verlief nur mit zirka 66% Ausbeute, so daß dreimal nacheinander methyliert werden mußte, um vollständige Umsetzung zu erreichen. 117,8 g (IX) ergaben 122 g (X) roh, das sind 94% d. Th. Im Vak. von 11 Torr wurden bei 115 bis 117° 78 g (X) reinst erhalten, das sind 61% d. Th. (Lit. Sdp.₁₃ 120 bis 121°).

o-Methoxyphenylacetylen (V). Zu 132 g Phosphorpentachlorid wurden 78 g o-Methoxyacetophenon bei 15° so zufließen gelassen, daß die Temp. innerhalb von 10 Min. auf 70° stieg; dann wurde noch 20 Min. auf 75° erhitzt, abgekühlt und auf Eis gegossen. Es wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert³⁹. Es wurde ein Gemisch von o-Methoxy- α -chlorstyrol und o-Methoxy- α,α -dichlor-äthylbenzol erhalten, welches eine starke Reizwirkung auf die Schleimhäute (besonders der Augen) ausübt. Zur Überführung des Reaktionsgemisches in das Monochlorid wurde in 100 ccm Alkohol gelöst und unter Kühlung langsam eine Lösung von 60 g KOH in 600 ccm Alkohol zugesetzt⁴⁰. Es wurde über Nacht stehen gelassen und am nächsten Tage der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen und ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers blieben 76 g o-Methoxy- α -chlorstyrol. Von einer weiteren Reinigung wurde abgesehen, da dabei große Verluste eintreten können³⁹.

Zur Herstellung des o-Methoxyphenylacetylen wurden 120 g Natriumamid in 200 ccm Petroleum (180 bis 220°) unter gutem Rühren im Ölbad auf 160° erhitzt und das Chlorid innerhalb 3 Stdn. zutropfen gelassen⁴¹.

³⁵ *Kirpal* und *Bühn*, Mh. Chem. **36**, 853 (1915).

³⁶ *J. Meisenheimer* und *L. H. Chou*, Liebigs Ann. Chem. **539**, 83 (1939).

³⁷ *J. Meisenheimer* und *L. H. Chou*, Liebigs Ann. Chem. **539**, 84 (1939).

³⁸ *L. Gattermann*, Die Praxis des organischen Chemikers, S. 237.

³⁹ *W. Taylor*, J. chem. Soc. London **1937**, 307.

⁴⁰ *K. v. Auwers*, Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 2800 (1912).

⁴¹ *M. Bourguel*, Ann. Chimie (X) **3**, 228 (1924).

Nachdem die Ammoniakentwicklung ziemlich aufgehört hatte, wurde gekühlt und durch eine Nutsche unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert. Der Rückstand, der die Na-Verbindung des gebildeten Acetylenkörpers enthalten sollte, wurde mit Petroläther gewaschen, mit Eiswasser zersetzt und angesäuert. Durch Ausäthern des Reaktionsgemisches konnte die erwartete Acetylenverbindung nicht isoliert werden. Das Acetylen war wider Erwarten im Petroleum gelöst. Mit Hilfe einer alkohol. Silbernitratlösung wurde daraus das Acetylen als Silbersalz gefällt⁴², abgenutscht und mit Petroläther gewaschen. Das Silbersalz wurde mit verd. Säure zersetzt und ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, das im Vak. von 15 Torr bei 98 bis 99° destillierte. Ausbeute 10 g (das sind 16% d. Th.).

C_9H_8O . Ber. C 81,76, H 6,10. Gef. C 82,01, H 6,27.

Molgew. Ber. 132. Gef. 133.

$C_9H_7O \cdot Ag \cdot AgNO_3$. Ber. Ag 52,77. Gef. Ag 52,54.

o-Oxyphenylacetylen (VI). 6,6 g *o*-Methoxyphenylacetylen wurden mit 3,3 g Na und 40 g Pyridin 4 Stdn. im Ölbad auf 180° erhitzt und in üblicher Weise aufgearbeitet¹.

Es wurden 2,1 g (das sind 35% d. Th.) eines dunklen Öles erhalten, welches im Vak. von 15 Torr bei 74 bis 75° destillierte.

C_8H_8O . Ber. C 81,33, H 5,12. Gef. C 81,40, H 5,30.

$C_8H_6O \cdot Ag \cdot AgNO_3$. Ber. Ag 54,65. Gef. Ag 54,87.

3,5-Dinitrobenzoat aus Alkohol, Schmp. 169°.

$C_{15}H_8O_6N_2$. Ber. N 8,97. Gef. N 8,80.

0,8599 g *o*-Oxyphenylacetylen Silber wurden in 50 ccm Wasser aufgeschlemmt und unter Rühren 4 Stdn. lang mit einer Quarzlampe bestrahlt. Die Suspension wurde nachher mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und unter Eiskühlung die Schwefelkohlenstofflösung mit Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffes verblieben 0,3319 g einer weißen Kristallmasse, die nach Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmp. von 88° zeigte (Cumarondibromid 88° C). Ausbeute 54% d. Th. Der Mischschmelzpunkt mit Cumarondibromid ergab keine Depression.

⁴² F. Kraft und L. Reuter, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 247 (1892).