[Mitteilungen aus den chemischen Instituten der
Universitäten Greifswald und Marburg.]

Beiträge zur Spektrochemie der Benzolderivate.

1. Ester von Zimtsäuren.

2. Oxystyrole und deren Äther;

von K. v. Auwers.

(Eingelaufen am 1. April 1916.)

Im Laufe von Untersuchungen, die den Einfluß der Ringbildung auf das spektrochemische Verhalten organischer Verbindungen genauer feststellen sollten, wurden Beobachtungen gemacht, die ein eingehenderes Studium bestimmter Körpergruppen wünschenswert erscheinen ließen. So führte die spektrochemische Untersuchung der Ester von *Cumarilsäuren*, deren Ergebnisse vor kurzem hier mitgeteilt wurden¹⁾, dazu, die Ester ähnlich gebauter *Zimtsäuren* darzustellen und mit jenen Substanzen optisch zu vergleichen. In ähnlicher Weise sollten gewisse *Styrol*derivate zum Vergleich mit *Cumaronen* und *Cumaranonen* dienen.

Gleichzeitig bot sich hierbei eine Gelegenheit zu prüfen, wie weit spektrochemische Gesetzmäßigkeiten, die an einfacheren aromatischen Verbindungen festgestellt worden waren²⁾, auch bei diesen Verbindungen von teilweise verwickelterem Bau Gültigkeit besitzen. Nur diese Frage soll zunächst im folgenden erörtert werden, während der Vergleich dieser monocyclischen Körper mit den bicyclischen Cumaron- und Cumarilsäurederivaten im Zusammenhang mit anderen Beobachtungen demnächst gebracht werden soll.

¹⁾ Diese Annalen 408, 268, 277 (1915).

²⁾ Vgl. a. a. O. S. 214 ff.

1. Ester von Zimtsäuren.

Die meisten der untersuchten Verbindungen, darunter eine Reihe noch nicht bekannter Substanzen, wurden für die Zwecke dieser Arbeit teils im Greifswalder, teils im Marburger Institut dargestellt. Die nötigen Angaben über Gewinnung und Eigenschaften dieser Körper finden sich im experimentellen Teil.

Wesentlich gefördert wurde die Untersuchung durch das liebenswürdige Entgegenkommen von Hrn. Stoermer, der *sieben* mit besonderer Sorgfalt gereinigte Präparate zur Verfügung stellte, wofür ich aufrichtigen Dank sage.

Für die Vergleichung der verschiedenen Verbindungen benutze ich im folgenden, wie früher, nur die „spezifischen Exaltationen“ als die typischen und charakteristischsten spektrochemischen Werte. Einige ältere Bestimmungen von Perkin sen.¹⁾ an Cumar- und Cumarinsäurederivaten sind nicht berücksichtigt worden, da sich aus ihnen zum Teil unmögliche Werte berechnen. Im übrigen sind, wenn mehrere Beobachtungen für eine Verbindung vorlagen, entweder die Mittelwerte oder die zuverlässigsten Zahlen in die nebenstehenden Tabellen eingesetzt worden.

Die Zahlen der Tabelle lassen deutlich erkennen, daß *Alkyle* je nach ihrer Stellung in bekannter Weise das spektrochemische Verhalten der Stammsubstanzen verschiedenartig beeinflussen. In der *Seitenkette* spielen sie, ebenso wie bei einfacher gebauten Substanzen, die Rolle störender Substituenten und drücken demgemäß die Exaltationen der optischen Konstanten herab, wie dies für einzelne dieser Verbindungen bereits früher nachgewiesen wurde.²⁾ Daß dabei *Äthyl* in manchen Fällen etwas stärker wirkt als *Methyl*, entspricht gleich-

¹⁾ Journ. chem. Soc. **39**, 410ff. (1881).

²⁾ Auwers u. Eisenlohr, Journ. pr. Chem. [2] **84**, 103 ff. (1911).

I. Methylderivate.

Nr.	Formel	E Σ_a	E Σ_D	E $\Sigma'_\beta - \Sigma_a$	E $\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
1.	· CH:CH.CO ₂ CH ₃	+1,94	+2,08	+ 95 %	+108 %
2.	· CH:CH.CO ₂ C ₂ H ₅	+1,94	+2,09	+ 93	+105
3.	· CH:CH.CO ₂ C ₂ H ₅ CH ₃	+1,65	+1,77	+ 91 %	+103 %
4.	CH ₃ · · CH:CH.CO ₂ CH ₃	+2,50	+2,70	+119 %	—
5.	CH ₃ · · CH:CH.CO ₂ C ₂ H ₅	+2,20	+2,37	+112	+128 %
6.	· CH:C.CO ₂ C ₂ H ₅ CH ₃	+1,60	+1,72	+ 72 %	+ 81 %
7.	· CH:C.CO ₂ C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	+1,33	+1,44	+ 68	+ 76
8.	CH ₃ · · CH:C.CO ₂ CH ₃ CH ₃	+1,77	+1,92	+ 93 %	+103 %
9.	· C:CH.CO ₂ CH ₃ CH ₃	+1,36	+1,45	+ 68 %	+ 77 %
10.	· C:CH.CO ₂ C ₂ H ₅ CH ₃	+1,22	+1,30	+ 57	+ 64
11.	CH ₃ · · C:CH.CO ₂ CH ₃ CH ₃	+1,80	+1,94	+ 84 %	—
12.	· C : C.CO ₂ C ₂ H ₅ CH ₃ CH ₃	+0,50	+0,55	+ 28 %	—
13.	CH ₃ · · C : C.CO ₂ C ₂ H ₅ CH ₃ CH ₃	+0,72	+0,74	+ 31 %	+ 34 %

falls früheren Beobachtungen.^{1) 2)} Ob die Störung in der α - oder in der β -Stellung erfolgt, bedingt nur einen

¹⁾ Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2764 (1912).

²⁾ Die nach der Lorenz-Lorentz'schen Formel berechneten Werte der Molrefraktion nehmen mit steigender Temperatur etwas

mäßigen Unterschied, wenn auch der deprimierende Einfluß im zweiten Falle etwas kräftiger ist.

Sehr auffallend erscheint dagegen die gewaltige Verstärkung der Depression, die durch den Zutritt eines zweiten störenden Substituenten hervorgerufen wird. Im α, β -Dimethylzimtsäureäthylester (Nr. 12) und dessen *para*-Methylderivat (Nr. 13) sind nämlich die spezifischen Exaltationen auf den dritten bis vierten Teil von denen der Stammsubstanzen herabgesunken. Eine Summierung der Wirkung störender Substituenten findet zwar regelmäßig statt, aber doch kaum in so ausgesprochenem Maße. Nur beim Übergang vom Sorbinsäureester zum Ester der β, δ -Dimethylsorbinsäure,

ist ähnliches beobachtet und als merkwürdiger Ausnahmefall hervorgehoben worden.¹⁾ Es muß jedoch bemerkt werden, daß die Formeln der beiden dimethylierten Säuren nur auf Grund ihrer Bildungsweisen nach naheliegenden Analogien aufgestellt, nicht aber durch besondere Versuche bewiesen worden sind. Um volle Sicherheit zu gewinnen, wird es nötig sein, diese Lücke auszufüllen, zumal über die β, δ -Dimethylsorbinsäure auch andere Beobachtungen vorliegen, die mit der angenommenen Konstitution schwer vereinbar sind.²⁾

Daß *kernständiges* Methyl in *para*-Stellung zur ungesättigten Seitenkette allgemein die Exaltationen steigert, wird durch weitere Beispiele der Tabelle erwiesen. Man vergleiche dazu Nr. 1 und 2 mit 4 und 5, Nr. 6 mit 8,

zu. Es müßten daher an den Werten von $E\Sigma_a$ und $E\Sigma_D$ für die Körper Nr. 4, 9 und 11, die bei höherer Temperatur untersucht werden mußten, kleine Korrekturen angebracht werden, um sie streng vergleichbar mit den übrigen zu machen. Da diese aber in den vorliegenden Fällen nur etwa 0,1—0,2 betragen würden, ist davon abgesehen worden.

¹⁾ Auwers u. Eisenlohr, a. a. O. S. 93.

²⁾ Rupe, diese *Annalen* **369**, 367 (1909).

Nr. 9 mit 11 und Nr. 12 mit 13. Man erkennt dabei, daß der *para*-Substituent die Wirkung einer einfachen Störung der Konjugation annähernd aufzuheben vermag, denn die Exaltationen der Körper Nr. 8 und 11 bleiben verhältnismäßig wenig hinter denen der unsubstituierten Zimtsäureester zurück.

Umgekehrt, doch nicht so kräftig, wirkt *ortho*-ständiges Methyl, das die Dispersion unverändert läßt, aber den Überschuß im Brechungsvermögen etwas verringert. Das stimmt mit den Beobachtungen überein, die an Substanzen wie o-Methylbenzaldehyd und o-Methylacetonphenon gemacht worden sind; nur sind bei diesen weniger stark exaltierten Verbindungen die Abweichungen so klein, daß sie innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtungen liegen.

II. Methoxyderivate.

Nr.	Formel	$E \Sigma_{\alpha}$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}$	$E \Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha}$
1.	· CH:CH.CO ₂ CH ₃	+1,94	+2,08	+ 95 %	+108 %
2.	· CH:CH.CO ₂ CH ₃ ÖCH ₃	+2,12	+2,31	+137	+163
3.	· CH:CH.CO ₂ CH ₃ ÖC ₂ H ₅	+2,14	+2,33	+139	+162
4.	CH ₃ O · · CH:CH.CO ₂ C ₂ H ₅	+2,63	+2,83	+156	—
5.	· CH:C.CO ₂ C ₂ H ₅ CH ₃	+1,60	+1,72	+ 72 %	+ 81 %
6.	· CH:C.CO ₂ CH ₃ ÖCH ₃ CH ₃	+1,52	+1,64	+ 98	—
7.	· CH:C.CO ₂ CH ₃ ÖCH ₃ CH ₃	+1,57	+1,69	+ 97	—

λ	Formel	$E \Sigma_a$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_a$
8.	$\cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{CH}_3$ CH_3	+1,36	+1,45	+ 68 %	+ 77 %
9.	$\cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{CH}_3$ $\text{OCH}_3 \quad \text{CH}_3$	+1,11	+1,24	+ 66	+ 70
10.	$\cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 \quad \text{OCH}_3 \quad \text{CH}_3$	+1,16	+1,26	+ 62	+ 70
11.	$\cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{CH}_3$ OCH_3	+1,19	+1,27	+ 58 %	+ 66 %
12.	$\cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$ $\text{OC}_2 \text{H}_5$	+1,19	+1,27	+ 58	+ 64

Die früheren Untersuchungen über die Spektrochemie der Benzolderivate hatten ergeben, daß ein Methoxyl im allgemeinen einen stärkeren optischen Einfluß ausübt als ein Methyl, denn es steigert nicht nur als *para*-Substituent die Exaltationen kräftiger als Methyl, sondern ist auch in *ortho*- und *meta*-Stellung wirksam.

Bei den methoxylierten Zimtsäureestern liegen die Verhältnisse nicht so einfach, vielmehr verhalten sich diese Verbindungen verschieden, je nachdem sie in der Seitenkette ein α - oder ein β -ständiges Methyl enthalten, oder dieser Substituent in der Seitenkette fehlt.

Im ersten Falle gelten die bei einfacheren aromatischen Substanzen beobachteten Regelmäßigkeiten, denn bei den Estern des Methyl- und des Äthyläthers der *o*-Cumarsäure (Nr. 2 und 3) findet man etwas höhere spezifische Refraktionen und erheblich kräftigere Exaltationen des Zerstreuungsvermögens als bei den Stammsubstanzen. Der Regel entspricht auch, daß die Steigerung beider Konstanten in der *para*-Verbindung (Nr. 4) noch bedeutender ist.¹⁾

¹⁾ Vgl. jedoch Anmerkung 2 auf S. 255.

Dagegen vermag ein *ortho*-ständiges Methoxyl im α -Methylzimsäureester nur noch die Exaltation der Dispersion zu erhöhen, während es den in der Stammsubstanz vorhandenen Überschuß der spezifischen Refraktion unverändert läßt (Nr. 5 und 6). Daß dies nicht etwa auf mangelnde Reinheit oder Fehler der Bestimmungen zurückzuführen ist, zeigt das Beispiel des homologen Körpers Nr. 7, dessen Konstanten mit denen von Nr. 6 übereinstimmen, wie es bei der Wirkungslosigkeit *meta*-ständigen Methyls zu erwarten war.

Bei der dritten Gruppe, den Abkömmlingen der β -Methylzimsäure, ist von einem exaltationssteigernden Einfluß des *ortho*-ständigen Methoxyls überhaupt nicht mehr die Rede; ja, die Exaltationen sind sogar ein wenig niedriger als bei der Stammsubstanz (Nr. 8 und 9). Auch hier stellte man, um jeden Zweifel auszuschließen, ein Homologes (Nr. 10) dar, dessen Konstanten die gefundene Tatsache durchaus bestätigen.

Die hier besprochenen Verschiedenheiten waren auf Grund der bisherigen spektrochemischen Beobachtungen nicht vorauszusehen und lassen sich nicht ohne weiteres mit anderen Beobachtungen in Einklang bringen. Bei den Styrolderivaten (vgl. unten) wird nochmals auf sie zurückzukommen sein.

Da ein *freies Hydroxyl* die spektrochemischen Exaltationen in der Regel sehr viel mehr steigert als ein Alkoxyl, wäre es erwünscht gewesen, zum Vergleich auch Ester der *freien o-Cumarsäure* und deren in der Seitenkette methylierten Abkömmlinge optisch untersuchen zu können. Leider haben die bekannten *o-Cumarsäureester* unbequem hohe Schmelzpunkte und auch der neu dargestellte *Propylester* schmilzt höher, bei 71–72°, als man gehofft hatte. Versuche mit diesen Körpern sind daher vorläufig zurückgestellt worden.

Über die beiden letzten Körper der Tabelle, die Ester der β -Methoxy- und β -Äthoxyzimsäure, ist wenig zu bemerken. Sie schließen sich in ihrem spektrochemischen

Verhalten eng an die früher besprochenen α -*Alkoxy-styrole*¹⁾ an, indem ihr Methoxyl und Äthoxyl als störender Substituent einer Konjugation ungefähr wie ein Methyl oder Äthyl wirkt. Man braucht ihre Konstanten nur mit den Zahlen der Verbindung Nr. 8 zu vergleichen. Im übrigen bieten die beiden Körper wieder ein gutes Beispiel dafür, wie genau auch bei komplizierteren Verbindungen die spektrochemischen Werte übereinstimmen, wenn die Körper gleichartig gebaut sind.

III. Stereoisomere Zimtsäureester.

Unter den von Hrn. Stoermer übersandten Verbindungen befanden sich auch einige *allo*-Derivate. Das eine Präparat, der *allo*-p-Methylzimtsäuremethylester, trübte sich während der optischen Untersuchung aus unbekannten Gründen stark und lieferte zweifelhafte Werte. Auf diese Substanz mußte daher leider vorläufig verzichtet werden, da eine erneute Reinigung bei der kleinen zur Verfügung stehenden Menge nicht möglich war. Die Untersuchung der übrigen drei Präparate bot keine Schwierigkeiten.

Mit den drei bereits früher optisch untersuchten Paaren stereoisomerer Zimtsäureester²⁾ ist die Zahl dieser Paare nunmehr auf sechs gestiegen, deren spezifische Exaltationen in der nebenstehenden Tabelle zusammengestellt sind.

Die Tabelle bestätigt hinsichtlich des Verhältnisses zwischen stabilen und labilen Isomeren *qualitativ* das, was man seit den Untersuchungen von Brühl und den ergänzenden Mitteilungen von Roth und Stoermer wußte. In *quantitativer* Beziehung sei darauf hingewiesen, daß im allgemeinen das prozentuale Verhältnis der Exaltationen bei den verschiedenen stereoisomeren Paaren ungefähr gleich ist, denn in roher Annäherung

¹⁾ Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3514 (1911).

²⁾ Vgl. Roth u. Stoermer, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 280 (1913).

Tabelle III.

Nr.	Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1 } 1 a }	· CH:CH · CO ₂ CH ₃ { stabil labil	+1,94 +1,43	+2,08 +1,52	+ 95 % + 67	+108 % + 76
2 } 2 a }	· CH:CH · CO ₂ C ₂ H ₅ { stabil labil	+1,94 +1,36	+2,09 +1,45	+ 93 % + 63	+105 % + 72
3 } 3 a }	· CH:CH · CO ₂ CH ₃ (C ₂ H ₅) { stabil labil	+2,12 +1,39	+2,31 +1,51	+137 % + 86	+163 % — ¹⁾
4 } 4 a }	· CH:CH · CO ₂ CH ₃ { stabil labil	+2,14 +1,50	+2,33 +1,62	+139 % + 91	+162 % —
5 } 5 a }	· C:CH · CO ₂ CH ₃ { stabil labil	+1,36 +0,92	+1,45 +0,94	+ 68 % + 36	+ 77 % + 40
6 } 6 a }	· C:CH · CO ₂ CH ₃ { stabil labil	+1,11 +0,90	+1,24 +0,96	+ 66 % + 40	+ 70 % + 45

sind bei den *allo*-Formen die Exaltationen der Refraktion um ein Viertel und die der Dispersion um ein Drittel kleiner als bei den stabilen Isomeren. Doch ist dies keine feste Regel, wie namentlich das letzte Paar zeigt, dessen Refraktionen sich auffallend wenig voneinander unterscheiden.

Bemerkenswerter erscheint die Tatsache, daß die Einflüsse der Substituenten nach Art und Stellung sich bei den *allo*-Formen in genau der gleichen Weise geltend machen wie bei den gewöhnlichen Estern; sogar die oben besprochene eigentümliche Erscheinung, daß ein *ortho*-ständiges Methoxyl das spektrochemische Verhalten des

¹⁾ Für den Methylester mußte bei der *allo*-Form der *Äthyl-ester* eingesetzt werden, doch kann dies nur einen geringen Unterschied bedingen.

β -Methylzimtsäureesters im wesentlichen unverändert läßt, kehrt bei der *allo*-Verbindung wieder.

IV. Verschiedene Verbindungen.

Wie aus den im vorstehenden skizzierten Versuchen hervorgeht, gelten, wenn man von der Anomalie gewisser o-Methoxyverbindungen absieht, auf dem Gebiete der Zimtsäureester im allgemeinen dieselben spektrochemischen Regeln, die aus den Beobachtungen an einfacheren Vertretern aliphatischer und aromatischer Körperklassen abgeleitet worden sind. Vermutlich wird dies auch für die meisten anderen Gruppen von Benzolderivaten zutreffen, so lange es sich nicht um Körper von ungewöhnlichem Bau handelt.

Es genüge zum Belege hierfür als Stichproben je ein Beispiel aus zwei anderen Klassen von Verbindungen anzuführen.

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß Substituenten, die in die *Seitenkette* des *Benzalacetons* eintreten, dessen spektrochemische Konstanten in der zu erwartenden Weise verändern. Um den Einfluß von Kernsubstituenten in einem Falle zu prüfen, habe ich den *Methyläther* des *Methyl-o-cumarketons* optisch untersucht. Die spezifischen Exaltationen beider Körper sowie des analogen Paares von Zimtsäureestern folgen hier.²⁾

Formel	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$
$\cdot \text{CH}:\text{CH}:\text{C}:\text{O}$ $\quad \quad \quad \dot{\text{C}}\text{H}_3$	+ 2,62	+ 2,81	+ 118%
$\cdot \text{CH}:\text{CH}:\text{C}:\text{O}$ $\quad \quad \quad \dot{\text{C}}\text{H}_3$ $\quad \quad \quad \text{OCH}_3$	+ 2,88	+ 3,14	+ 172%

¹⁾ Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2764 (1912).

²⁾ Die Werte von $E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$ konnten für die beiden Ketone nicht bestimmt werden und sind daher hier auch für die Ester weggelassen worden.

Formel	$E \Sigma_a$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_a$
· CH:CH.C:O $\dot{O}CH_3$	+ 1,94	+ 2,08	+ 95 %
· CH:CH.C:O $\dot{O}CH_3$ COH ₃	+ 2,12	+ 2,31	+ 137 %

Wie man sieht, ist die Analogie vollkommen. Denn in beiden Fällen übt die *ortho*-ständige Methoxylgruppe die für sie charakteristische Wirkung aus: eine *kleine* Erhöhung des Überschusses der Refraktion und eine *große* Steigerung des Zerstreuungsvermögens, die beide mal etwa 45 Proz. beträgt.

Als zweites Beispiel wähle ich das *Phenylvinylacetat* und dessen α -*Methyl*derivat. Der erstere Körper ist bereits vor längerer Zeit optisch untersucht worden¹⁾, der zweite wurde später für diesen Zweck dargestellt. Zum Vergleich seien die Konstanten des einfachsten Styrols und des α -Methylstyrols beigelegt.

Formel	$E \Sigma_a$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_a$ ²⁾
· CH:CH.O.CO.CH ₃	+ 1,41	+ 1,50	+ 69 %
· C:CH.O.CO.CH ₃ $\dot{C}H_3$	+ 1,01	+ 1,08	+ 50 %
· CH:CH ₂	+ 1,10	+ 1,13	+ 45 %
· C:CH ₂ $\dot{C}H_3$	+ 0,62	+ 0,68	+ 32 %

Auch hier ist die Wirkung des eingetretenen Substituenten bei der einfachen wie bei der komplizierteren

¹⁾ Auwers und Eisenlohr, Journ. prakt. Chem. [2] 82, 100 (1910).

²⁾ Ich lasse die Werte von $E \Sigma_\beta - \Sigma_a$ fort, da diese Konstante bei dem Phenylvinylacetat allem Anschein nach nicht richtig bestimmt worden ist.

Verbindung gleich, und zwar wiederum nicht nur qualitativ, sondern auch annähernd quantitativ. Denn das „störende“ Methyl setzt sämtliche Exaltationswerte der beiden Stammkörper auf etwa zwei Drittel ihres Betrages herab.

Diese Beispiele ließen sich beliebig vermehren, doch erschien es vorläufig unnötig, die systematischen Untersuchungen nach dieser Richtung weiter auszudehnen, da man nicht voraussetzen darf, dabei wesentlich Neues zu finden. Im allgemeinen werden die bisher aufgefundenen Regelmäßigkeiten genügen, um das spektrochemische Verhalten vieler Arten von Benzolderivaten vorauszusagen, wobei freilich der Grad von Sicherheit verschieden ist. Damit soll selbstverständlich nicht gesagt sein, daß auf diesem Gebiet, ganz abgesehen von den stickstoffhaltigen Verbindungen, nichts mehr zu tun bliebe. Im Gegenteil wird man bestimmt erwarten dürfen, bald hier, bald da auf größere oder kleinere Abweichungen von den aufgestellten Regeln zu stoßen, und dies wird dann Anlaß zu weiteren Forschungen bieten. Ein Beispiel hierfür bringt die unten folgende Untersuchung über *Oxystyrole*.

Bei der Darstellung und Bearbeitung des Materials bin ich von verschiedenen Seiten unterstützt worden; bei weitem das meiste hat hierbei aber Herr Dr. F. Krollpfeiffer geleistet, dem ich für seine tatkräftige und gewandte Hilfe herzlichen Dank sage.

Experimentelles.

Die folgenden neuen Bestimmungen wurden mir von Herrn W. A. Roth freundlichst zur Verfügung gestellt.

Siedep.₁₅ = 144,0°. — $d_4^{16,8}$ = 1,0519. — d_4^{20} = 1,049. — n_D^{20} = 1,55355,
 n_D^{15} = 1,56118, n_B^{15} = 1,58223. n_γ^{15} = 1,60250 bei 16,8°. —
 n_D^{20} = 1,5597.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{11}H_{12}O \cdot O'' \bar{F}_4$	50,22	50,58	1,17	1,87
Gef.	53,62	54,23	2,27	3,84
EM	+ 3,40	+ 3,65	+ 1,10	+ 1,97
$E\Sigma$	+ 1,93	+ 2,07	+ 94 %	+ 105 %

Die gefundenen Werte decken sich beinahe vollkommen mit den älteren Brühlschen Beobachtungen.¹⁾

Die Substanz wurde nach dem Claisenschen Verfahren aus *o*-Toluylaldehyd, Essigester und Natrium dargestellt. Bei der Rektifikation des Rohproduktes im Vakuum ging unter einem Druck von 12 mm zunächst ein mäßig großer Vorlauf über, der bis 140° aufgefangen wurde. Dann stieg das Thermometer rasch auf 146°, worauf die Hauptmenge bei 146—147° überdestillierte.

Zur weiteren Reinigung verseifte man den Ester, krystallisierte die Säure zweimal aus Alkohol um, bis der Schmelzpunkt bei 174—175° konstant geworden war — Kröber²⁾ und Young³⁾ fanden ihn bei 169° — und verwandelte dann die Säure durch Behandlung mit absolutem Alkohol und Schwefelsäure in den Ester zurück. Das so gewonnene Produkt siedete unter 12 mm Druck konstant bei 148,4°.

$d_4^{16,4} = 1,0427$; daraus $d_4^{16,3} = 1,0428$. — $d_4^{20} = 1,039$. — $n_a = 1,54852$, $n_D = 1,55552$, $n_\beta = 1,57593$, $n_\gamma = 1,59533(?)$ bei 16,3°. — $n_D^{20} = 1,5539$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{12}H_{14}O \cdot O'' \bar{F}_4$	54,82	55,20	1,24	1,98
Gef.	57,95	58,56	2,37	4,02 (?)
EM	+ 3,13	+ 3,36	+ 1,13	+ 2,04 (?)
$E\Sigma$	+ 1,65	+ 1,77	+ 91 %	+ 103 % (?) ⁴⁾

¹⁾ Vgl. Journ. prakt. Chem. [2] 84, 84 (1911).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1029 (1890).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 25, 2103 (1892).

⁴⁾ Die Linie H_γ war nicht mit Sicherheit zu erkennen.

Präparat von Herrn Stoermer.

Siedep.₃₂ = 164—165°. — Schmelzp. = 57—58°. — $d_4^{5,9} = 1,0270$; daraus $d_4^{5,6} = 1,0273$. — $n_D = 1,54983$, $n_D = 1,55807$, $n_\beta = 1,58130$ (?) bei 56,6°. ¹⁾

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $C_{11}H_{12}O \cdot O'' \cdot \frac{1}{4}$	50,22	50,58	1,17
Gef.	54,64	55,32	2,56?
EM	+ 4,42	+ 4,74	+ 1,39?
EΣ	+ 2,50	+ 2,70	+ 119% ₀ ?

Ester der Cumarsäure können nach den Versuchen von Fries und Klostermann²⁾, sowie von Biilmann³⁾ aus Cumarin und Natriumalkylaten gewonnen werden. Im vorliegenden Fall fanden wir es zweckmäßiger vom Silbersalz der *o*-Cumarsäure auszugehen, das aus einer mit halogenfreiem Alkali oder Ammoniak genau neutralisierten Lösung auf Zusatz von Silbernitrat als hellgelber, sich bald dunkler färbender Niederschlag ausfiel.

14 g trocknes Salz wurden mit etwa 80 ccm absolutem Äther und 9,5 g Propyljodid 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum bei 30—40° hinterblieb ein schwach gelb gefärbtes Öl, das bald völlig erstarrte. Aus viel Benzin ließ sich der Körper umkrystallisieren, wobei eine kleine Menge *o*-Cumarsäure ungelöst blieb. Da die Substanz noch eine gelbliche Farbe besaß, wurde sie längere Zeit in Benzin mit Tierkohle gekocht. Nunmehr schied sie sich in farblosen, glänzenden Nadeln aus, die sternförmig verwachsen waren und bei 71—72° schmolzen.

¹⁾ Die Linie H_β konnte nicht ganz sicher eingestellt werden.

²⁾ Diese Annalen 362, 11 (1908).

³⁾ Diese Annalen 388, 278 (1912).

0,1568 g gaben 0,4022 CO₂ und 0,0962 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₄ O ₃	Gef.
C	69,9	70,0
H	6,8	6,9

Aus reiner *o*-Cumarsäure mit Dimethylsulfat dargestellt.

Siedep.₁₃ = 161—163°. — $d_{411}^{16,9} = 1,1366$; daraus $d_{411}^{16,7} = 1,1368$.

— $d_{411}^{20} = 1,134$; Perkin sen.¹⁾: 1,138*²⁾. — $n_D = 1,57609$,

$n_D = 1,58535$, $n_B = 1,61182$, $n_Y = 1,64016$ bei 16,7°. —

$n_D^{20} = 1,5839$.

	M _α	M _D	M _β - M _α	M _γ - M _α
Ber. für C ₁₁ H ₁₂ O ₂ O'' ₄	51,86	52,23	1,18	1,89
Gef.	55,93	56,66	2,80	4,97
EM	+ 4,07	+ 4,43	+ 1,62	+ 3,08
EΣ	+ 2,12	+ 2,31	+ 137%	+ 163%

Der Körper wurde nach den Angaben von Vorländer³⁾ aus Anisaldehyd, Essigester und Natrium gewonnen. Bei der Rektifikation ging nach einem niedriger siedenden Vorlauf eine Fraktion zwischen 140° und 160° unter 13 mm Druck über, dann folgte nach raschem Steigen des Thermometers von 170—181° die Hauptmenge, die zum größten Teil von 177—181° überdestillierte. Auf die niedriger siedende Fraktion hat bereits Vorländer hingewiesen. Auch bei der Darstellung anderer Zimtsäureester nach dem Claisenschen Verfahren beobachtet man ähnliches, doch scheint die Natur dieser

¹⁾ Journ. chem. Soc. 69, 1228 (1896).

²⁾ Das Zeichen * bedeutet, daß die betreffenden Zahlen aus den Originaldaten durch Umrechnung erhalten worden sind.

³⁾ Diese Annalen 294, 295 (1897).

Produkte, in denen man die Stereoisomeren der stabilen Ester vermuten könnte, noch nicht geprüft worden zu sein.

Der Ester wurde zur Säure verseift, die entsprechend den Literaturangaben bei 171° in die flüssig-krystallinische und bei 186° in die flüssig-isotrope Phase überging. Der aus der Säure durch Behandlung mit Alkohol und Schwefelsäure zurückgewonnene Ester siedete unter 12 mm Druck bei $177\text{--}180^{\circ}$, erstarrte rasch in der Vorlage und besaß den von Vorländer angegebenen Schmelzpunkt $48\text{--}49^{\circ}$.

$d_4^{25,75} = 1,0668$; daraus $d_4^{59,2} = 1,0664$. — $n_D = 1,55317$, $n_D = 1,56193$, $n_D = 1,58829$ bei $59,2^{\circ}$.¹⁾

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}O_2 \cdot \frac{1}{2}O'' \cdot \frac{1}{4}$	56,46	56,84	1,25
Gef.	61,87	62,67	3,20
EM	+ 5,41	+ 5,83	+ 1,95
EΣ	+ 2,63	+ 2,83	+ 156%

Der Ester wurde entsprechend der Vorschrift, die Posner²⁾ für die Darstellung des *α*-Methylzimtsäuremethylesters gegeben hat, durch Kondensation von *p*-Tolnylaldehyd mit Propionsäuremethylester in befriedigender Ausbeute gewonnen. Um ein vollkommen reines Präparat zu erhalten, führte man den Ester zunächst durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in die Säure über, brachte diese auf konstanten Schmelzpunkt und verwandelte dann die Säure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure in den Ester zurück.

Die *freie Säure* krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen, glänzenden Nadeln und schmilzt bei $169\text{--}170^{\circ}$.

¹⁾ n_D konnte nicht bestimmt werden.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 82, 435 (1910).

0,1490 g gaben 0,4088 CO₂ und 0,0920 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₂ O ₂	Gef.
C	75,0	74,8
H	6,9	6,9

Der *Methylester* ist ein farbloses Öl, das bei 151° unter 14 mm Druck siedet.

0,2041 g gaben 0,5664 CO₂ und 0,1373 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₄ O ₂	Gef.
C	75,8	75,7
H	7,4	7,5

$d_4^{18,8} = 1,0502$; daraus $d_4^{18,3} = 1,0507$. — $d_4^{20} = 1,049$. —
 $n_a = 1,55635$, $n_D = 1,56400$, $n_\beta = 1,58432$, $n_\gamma = 1,60362$
 bei 18,3°.

	M _a	M _D	M _β - M _a	M _γ - M _a
Ber. für C ₁₂ H ₁₄ O ₂ ''	54,82	55,20	1,24	1,98
Gef.	58,19	58,85	2,39	4,01
EM	+ 3,37	+ 3,65	+ 1,15	+ 2,03
EΣ	+ 1,77	+ 1,92	+ 93%	+ 103%

Käuflicher Salicylaldehyd wurde über das Kupfersalz gereinigt¹⁾ und nach der Vorschrift von Posner²⁾ methyliert. Diesen Äther kondensierte man dann mittelst Natrium mit Propionsäuremethylester, indem man genau die Anweisung befolgte, die Posner (s. o.) für die analoge Kondensation des Benzaldehyds gegeben hat. Der in der Überschrift genannte Ester wurde in guter Ausbeute gewonnen, schien jedoch auch nach mehrfacher Rektifikation im Vakuum nicht völlig einheitlich zu sein. Man verseifte daher den Ester durch alkoholische Natronlauge, reinigte die Säure durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzin und verdünntem Methylalkohol — Schmelzp. 105—106°, statt 107°³⁾ oder 107—108°⁴⁾ —

¹⁾ Claisen; diese Annalen **401**, 95 (1913).

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **82**, 430 (1910).

³⁾ Perkin sen., Journ. chem. Soc. **39**, 431 (1882).

⁴⁾ Moureu, Bull. soc. chim. [3] **15**, 1024 (1896).

verwandelte sie in ihr Silbersalz und digerierte dieses nach dem Trocknen in absolut ätherischer Lösung mit frisch destilliertem Jodmethyl.

Das so gewonnene Präparat siedete unter 13 mm Druck konstant bei 165° (unkorr.) und besaß die Dichte $d_4^{20} = 1,120$. Perkin sen.¹⁾, der diesen Ester aus dem Chlorid der Säure und Methylalkohol darstellte, fand den Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei 286° und die Dichten: $d^{15} = 1,1279$ und $d^{30} = 1,1136$. Daraus berechnet sich gleichfalls $d_4^{20} = 1,120$.

$d_4^{15,4} = 1,1259$; daraus $d_4^{15,2} = 1,1261$. — $n_a = 1,56466$, $n_D = 1,57207$, $n_{\beta} = 1,59347$ bei $15,2^{\circ}$.²⁾

	M_a	M_D	$M_{\beta} - M_a$
Ber. für $C_{12}H_{14}O_5O''\bar{F}_4$	56,46	56,84	1,25
Gef.	59,59	60,22	2,47
EM	+ 3,13	+ 3,38	+ 1,22
EΣ	+ 1,52	+ 1,64	+ 98%

α, m-Dimethyl-o-methoxyzimtsäuremethylester,

Diese Substanz wurde in genau analoger Weise aus dem Methyläther des sogenannten p-Homosalicylaldehyds (as. o-Oxy-m-toluylaldehyds) und Propionsäuremethylester dargestellt. Die Reaktion verlief glatt. Die durch Verseifung des rohen Esters gewonnene *freie Säure* schmolz nach mehrfachem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol konstant bei 122° . Sie bildet flache, glasglänzende, derbe Prismen und ähnelt in ihren Löslichkeitsverhältnissen ihrem niederen Homologen.

0,1336 g gaben 0,3428 CO_2 und 0,0823 H_2O .

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_5$	Gef.
C	69,9	70,0
H	6,8	6,9

¹⁾ a. a. O., S. 435.

²⁾ n_{γ} konnte nicht bestimmt werden.

Die Säure wurde in ihr Silbersalz verwandelt und aus diesem mit Jodmethyl der *Methylester* dargestellt.

Farbloses, stark lichtbrechendes Öl. Siedep.₁₁ = 168° (unkorr.). 0,1972 g gaben 0,5108 CO₂ und 0,1290 H₂O.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₆ O ₃	Gef.
C	70,9	70,6
H	7,3	7,3

$d_4^{14,0} = 1,0986$; daraus $d_4^{14,0} = 1,0989$. — $d_4^{20} = 1,094$. — $n_D = 1,55727$, $n_D = 1,56424$, $n_D = 1,58477$ bei 14,6°. ¹⁾

	M _α	M _D	M _β - M _α
Ber. für C ₁₃ H ₁₆ O ₂ O'' ₄	61,06	61,46	1,32
Gef.	64,51	65,18	2,60

EM	+ 3,45	+ 3,72	+ 1,28
EΣ	+ 1,57	+ 1,69	+ 97%

Zunächst stellte man den *Methylester* der Säure nach den Angaben von Posnier²⁾ durch Kondensation von Buttersäuremethylester und Benzaldehyd mittelst Natrium dar. Den Ester, der unter 12 mm Druck zwischen 130° und 140° übergang, verseifte man durch 2 stündiges Kochen mit 15 prozentiger alkoholischer Kalilauge und fällte dann die Säure mit verdünnter Schwefelsäure aus. Posners Präparat schmolz bei 114°, doch wurde die Schmelze erst bei 124° klar. Nach unseren Beobachtungen schmilzt dagegen die Säure, die wir mehrfach teils aus Wasser, teils aus Petroläther umkrystallisierten, scharf und konstant bei 106°. Ähnliche Schmelzpunkte fanden u. a. Claisen³⁾: 103—104°; Fittig und Slocum⁴⁾: 104°; Fichter und Alber⁵⁾: 104—105°.

Aus der reinen Säure wurde der *Äthylester* durch Behandlung mit absolutem Alkohol und Schwefelsäure

¹⁾ n_D konnte nicht bestimmt werden.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 82, 438 (1910).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 23, 978 (1890).

⁴⁾ Diese Annalen 227, 56 (1885).

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 74, 337 (1906).

gewonnen. Das farblose Öl siedete unter 12 mm Druck bei 142—143°.

$d_4^{13,65} = 1,0248$; daraus $d_4^{13,75} = 1,0247$. — $d_4^{20} = 1,019$. —
 $n_D = 1,53613$, $n_D = 1,54252$, $n_B = 1,55907$, $n_Y = 1,57473$
 bei 13,75°. — $n_D^{20} = 1,5397$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{13}H_{16}O \cdot O'' \cdot \overline{4}$	59,42	59,82	1,31	2,09
Gef.	62,13	62,75	2,20	3,68
EM	+ 2,71	+ 2,93	+ 0,89	+ 1,59
EΣ	+ 1,33	+ 1,44	+ 68 %	+ 76 %

β-Methylzimtsäuremethylester, , 176,10.

Nach der Vorschrift von Rupe¹⁾ wurde zunächst aus Acetophenon, Bromessigsäuremethylester und Zink der Ester der *β*-Oxy-*β*-phenylbuttersäure dargestellt. Nach den Erfahrungen von Schroeter²⁾ und von Rupe hängt es anscheinend von Zufälligkeiten ab, ob diese Substanz bei der Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe unverändert übergeht oder Wasser abspaltet. Im vorliegenden Versuch destillierte der Ester unzersetzt bei 135—140° unter 12 mm Druck; Rupe fand unter dem gleichen Druck den Siedepunkt bei 136—137°.

Zur Wasserabspaltung erhitze man den Ester nicht, wie Rupe, mit Ameisensäure, sondern mit der 1½fachen Menge Kaliumbisulfat, und zwar 2 Stunden im Ölbad auf 140—150°. Der in üblicher Weise gereinigte Ester wurde einmal im Vakuum rektifiziert, dann verseift und aus der reinen Säure, die den von Rupe angegebenen Schmelzp. 98—99° besaß, durch Erwärmen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure zurückgewonnen. Das Präparat (I) siedete konstant bei 129—129,5° unter 11 mm Druck und schmolz bei 28°. Schroeter beobachtete den gleichen Schmelzpunkt und den Siedepunkt 152° unter 26 mm Druck.

¹⁾ Diese Annalen **369**, 322 (1909).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1092 (1904); **40**, 1593 (1907).

Ein weiteres. von Hrn. Stoermer hergestelltes Präparat (II) schmolz bei 29—30° und siedete bei 152° unter 30 mm Druck.

I. $d_4^{12,75} = 1,0759$; daraus $d_4^{25,5} = 1,0761$. — $d_4^{20} = 1,069$. —

$n_a = 1,55414$, $n_D = 1,56136$, $n_\beta = 1,57939$, $n_\gamma = 1,59709$ bei 12,55°. — $n_D^{20} = 1,5580$.

II. $d_4^{28,05} = 1,0542$; daraus $d_4^{27,8} = 1,0544$. — $d_4^{20} = 1,070$. —

$n_a = 1,54435$, $n_D = 1,55045$, $n_\beta = 1,56883$, $n_\gamma = 1,58592$ bei 37,8°. — $n_D^{20} = 1,5585$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{11}H_{12}O \cdot O''F_4$	50,22	50,58	1,17	1,87
Gef. { I	52,46	53,02	1,96	3,31
II	52,75	53,24	1,95	3,29
EM (Mittel)	+ 2,39	+ 2,55	+ 0,79	+ 1,43
EΣ „	+ 1,36	+ 1,45	+ 68 %	+ 77 %

allo-β-Methylzimtsäure-methylester, 176,10.

Präparat von Hrn. Stoermer.

Schmelzp. = 26,5—27,5°. — Siedep.₁₉ = 128—129°. — $d_4^{28,1} =$

1,0373. — $d_4^{20} = 1,054$. — $n_a = 1,52274$, $n_D = 1,52755$,

$n_\beta = 1,54200$, $n_\gamma = 1,55457$ bei 38,1°. — $n_D^{20} = 1,5457$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{11}H_{12}O \cdot O''F_4$	50,22	50,58	1,17	1,87
Gef.	51,84	52,24	1,59	2,61
EM	+ 1,62	+ 1,66	+ 0,42	+ 0,74
EΣ	+ 0,92	+ 0,94	+ 36 %	+ 40 %

β-Methylzimtsäureäthylester, 190,11.

Aus reiner Säure durch Veresterung mit Alkohol und Schwefelsäure gewonnen (I).

Die Beobachtungen unter II verdanke ich Hrn. W. A. Roth.

Unter III sind die Ergebnisse früherer Bestimmungen angeführt.

I. Siedep.₉ = 138°. — $d_4^{17,6} = 1,0410$; daraus $d_4^{17,4} = 1,0412$.
 — $d_4^{20} = 1,039$. — $n_a = 1,53744$, $n_D = 1,54347$, $n_\beta = 1,55975$,
 $n_\gamma = 1,57493$ bei 17,4°. — $n_D^{20} = 1,5423$.

II. Siedep.₁₄ = 144,5—145,5°. — $d_4^{19,1} = 1,0392$; daraus $d_4^{18,4} = 1,0398$. — $d_4^{20} = 1,038$. — $n_a = 1,53608$, $n_D = 1,54204$,
 $n_\beta = 1,55785$, $n_\gamma = 1,57280$ bei 18,4°. — $n_D^{20} = 1,5413$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$	
Ber. für $C_{12}H_{14}O \cdot O'' \overline{I}_4$	54,82	55,20	1,24	1,98	
Gef. {	I.	57,06	57,59	1,96	3,27
	II.	57,01	57,54	1,92	3,21
	III.	57,33	57,89	1,96	3,25
EM (Mittel)	+ 2,31	+ 2,47	+ 0,71	+ 1,26	
EΣ „	+ 1,22	+ 1,30	+ 57 %	+ 64 %

Ein Präparat (I) wurde nach Moureu¹⁾ dargestellt, indem man an Phenylpropioisäuremethylester Natrium-methylat anlagerte und das entstandene Acetal $1/2$ Stunde im Ölbad auf 180° erhitze.

Ein zweites Präparat (II) wurde nach einem von Hrn. Claisen brieflich mitgeteilten Verfahren gewonnen, bei dem man zunächst aus Benzoylessigsäuremethylester, Orthoameisensäureester und sublimiertem Eisenchlorid gleichfalls das Acetal herstellte und dieses dann durch 2 stündiges Kochen mit frisch destilliertem Essigsäureanhydrid in den gewünschten Ester verwandelte.

I. Siedep.₇ = 143—144°; Moureu: Siedep.₁₄ = 154—155°. — $d_4^{16,1} = 1,1223$; daraus $d_4^{13,75} = 1,1242$. — $d_4^{20} = 1,119$; M.: 1,124*. — $n_a = 1,54595$, $n_D = 1,55213$, $n_\beta = 1,56852$, $n_\gamma = 1,58364$ bei 13,75°. — $n_D^{20} = 1,5493$; M.: 1,5545*.

II. Siedep.₁₆ = 157—158°. — $d_4^{24,7} = 1,1179$. — $d_4^{20} = 1,122$. — $n_a = 1,54337$, $n_D = 1,54971$, $n_\beta = 1,56637$, $n_\gamma = 1,58186$ bei 24,7°. — $n_D^{20} = 1,5518$.

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 31, 515 (1904).

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{13}O_2 \cdot O'' \overline{F}_4$	51,86	52,23	1,18	1,88
Gef. { I	54,09	54,60	1,84	3,05
II	54,19	54,72	1,89	3,15
EM (Mittel)	+ 2,28	+ 2,43	+ 0,69	+ 1,22
EΣ „	+ 1,19	+ 1,26	+ 58 %	+ 65 %

Ein älteres Präparat, das von Hrn. Moureu zur Verfügung gestellt worden war, hatte sich leider beim Aufbewahren — wahrscheinlich durch Polymerisation — so weit verändert, daß es auch durch Destillation im Vakuum nicht mehr völlig gereinigt werden konnte. Es wurde daher ein neues Präparat nach dem Claisenschen Verfahren bereitet und sofort nach der Darstellung untersucht.

Siedep._{13,5} = 165°; Moureu¹⁾: Siedep.₁₆ = 167—168°. — $d_4^{24,4} = 1,0594$; daraus $d_4^{24,5} = 1,0593$. — $d_4^{20} = 1,063$; M.: 1,070*. — $n_\alpha = 1,52511$, $n_D = 1,53072$, $n_\beta = 1,54557$, $n_\gamma = 1,55949$ bei 24,5°. — $n_D^{20} = 1,5327$; M.: 1,5318*.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{16}O_2 \cdot O'' \overline{F}_4$	61,06	61,46	1,32	2,11
Gef.	63,67	64,26	2,08	3,46
EM	+ 2,61	+ 2,80	+ 0,76	+ 1,35
EΣ	+ 1,19	+ 1,27	+ 58 %	+ 64 %

Präparat von Hrn. Stoermer.

Schmelzp. = 43,5—44,5°. — $d_4^{20,1} = 1,0145$; daraus $d_4^{20,2} = 1,0144$. — $n_\alpha = 1,53389$, $n_D = 1,54084$, $n_\beta = 1,55926$ bei 60,2°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}O_2 \cdot O'' \overline{F}_4$	54,82	55,20	1,24
Gef.	58,25	58,88	2,28
EM	+ 3,43	+ 3,68	+ 1,04
EΣ	+ 1,80	+ 1,94	+ 84 %

¹⁾ a. a. O. S. 516.

β-Methyl-2-methoxy-5-methylzimtsäuremethylester
(1',5-Dimethyl-o-cumarmethyläthersäuremethylester),

Reine, nach Fries und Klostermann¹⁾ dargestellte 1',5-Dimethyl-o-cumarsäure vom Schmelzp. 138° wurde mit Dimethylsulfat veräthert und verestert. Den Roh-ester, der unter 14 mm Druck bei 158—166° siedete, verseifte man durch Kochen mit wäßriger Kalilauge und krystallisierte die erhaltene Säure erst aus verdünntem Alkohol und dann aus Petroläther um.

Die 1',5-Dimethyl-o-cumarmethyläthersäure bildet seiden-glänzende, verfilzte, farblose Nadelchen und schmilzt nach geringem Erweichen bei 113—115°.

0,1885 g gaben 0,4845 CO₂ und 0,1162 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₄ O ₃	Gef.
C	69,9	70,1
H	6,8	6,9

Der aus der Säure durch Methylalkohol und Schwefel-säure gewonnene reine *Ester* ging unter 11 mm Druck bei 163,2—164,4° über. Nach kurzem Stehen erstarrte das Destillat und konnte aus niedrig siedendem Petrol-äther umkrystallisiert werden.

Glasglänzende, derbe, farblose Prismen vom Schmelz-punkt 36°.

0,2121 g gaben 0,5501 CO₂ und 0,1354 H₂O.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₆ O ₃	Gef.
C	70,9	70,7
H	7,3	7,1

$d_4^{20} = 1,0866$; daraus $d_4^{12,7} = 1,0872$. — $d_4^{20} = 1,081$. — $n_D = 1,54083$, $n_D = 1,54716$, $n_\beta = 1,56290$, $n_\gamma = 1,57804$ bei 12,7°. — $n_D^{20} = 1,5439$.

¹⁾ Diese Annalen **362**, 24 (1908).

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{16}O_2 \cdot O'' \overline{F}_4$	61,06	61,46	1,32	2,11
Gef.	63,61	64,23	2,14	3,59
EM	+ 2,55	+ 2,77	+ 0,82	+ 1,48
EΣ	+ 1,16	+ 1,26	+ 62 %	+ 70 %

Präparat von Hrn. Stoermer.

Siedep.₂₆ = 172—173°. — $d_4^{16,5} = 1,1036$; daraus $d_4^{16,6} = 1,1037$. — $d_4^{20} = 1,101$. — $n_\alpha = 1,54267$, $n_D = 1,54881$,
 $n_\beta = 1,56490$, $n_\gamma = 1,57991$ bei 16,65°. — $n_D^{20} = 1,5473$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}O_2 \cdot O'' \overline{F}_4$	56,46	56,84	1,25	2,00
Gef.	58,83	59,39	1,99	3,31
EM	+ 2,37	+ 2,55	+ 0,74	+ 1,31
EΣ	+ 1,15	+ 1,24	+ 59 %	+ 66 %

Präparat von Hrn. Stoermer.

Siedep.₂₅ = 157,5—158,5°. — $d_4^{16,8} = 1,0980$; daraus $d_4^{17,0} = 1,0978$. — $d_4^{20} = 1,095$. — $n_\alpha = 1,53346$, $n_D = 1,53897$,
 $n_\beta = 1,55282$, $n_\gamma = 1,56547$ bei 17,0°. — $n_D^{20} = 1,5376$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}O_2 \cdot O'' \overline{F}_4$	56,46	56,84	1,25	2,00
Gef.	58,81	58,81	1,75	2,89
EM	+ 1,85	+ 1,97	+ 0,50	+ 0,89
EΣ	+ 0,90	+ 0,96	+ 40 %	+ 45 %

Zur Darstellung der α, β -Dimethylzimtsäure verfuhr man nach der von Rupe, Steiger und Fiedler¹⁾ ge-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 47, 68 (1914).

gebenen Vorschrift. Da aus dem Rohprodukt zunächst nur sehr wenig von der festen Säure gewonnen werden konnte, zerstörte man die beigemengte ölige Allo-Form durch 6stündiges Erhitzen auf 180—190°. Aus dem Sodaauszug des Reaktionsgemisches fiel die Dimethylzimtsäure beim Ansäuern zwar auch noch ölig aus, erstarrte aber bald und konnte durch Umkrystallisieren auf den von jenen Autoren gefundenen Schmelzpunkt 112—113° gebracht werden.

Die Veresterung geschah mit Alkohol und Schwefelsäure. Der *Äthylester* siedete, im Einklang mit den Angaben von Rupe, unter 12 mm Druck bei 130°, war jedoch nicht nur gelblich, sondern ausgesprochen gelb gefärbt. Der Brechungsindex für H_γ konnte daher nicht bestimmt werden.

$$d_4^{15,2} = 1,0202. \quad - \quad d_4^{20} = 1,016. \quad - \quad n_a = 1,51620, \quad n_D = 1,52119, \\ n_\beta = 1,51903 \text{ bei } 15,2^\circ. \quad - \quad n_D^{20} = 1,5190.$$

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $C_{13}H_{16}O \cdot O'' \cdot \frac{1}{4}$	59,42	59,82	1,31
Gef.	60,45	60,95	1,68
EM	+ 1,03	+ 1,13	+ 0,37
EΣ	+ 0,50	+ 0,55	+ 28 %

Da die gelbe Farbe des eben beschriebenen Esters möglicherweise darauf zurückzuführen war, daß sich beim Erhitzen der Dimethylzimtsäure mit Alkohol und Schwefelsäure etwas Dimethylindon gebildet hatte, stellte man den Ester der homologen Säure durch Digestion des Silbersalzes mit Jodäthyl und trockenem Äther dar.

Die nach der Vorschrift der genannten Autoren¹⁾ gewonnene *Trimethylzimtsäure* besaß den richtigen Schmelzp. 163°. Der Ester war nach der ersten Destillation schwach gelblich gefärbt (I), nach der zweiten

¹⁾ a. a. O., S. 72.

völlig farblos und ging bis auf wenige Tropfen unter 10 mm Druck bei 149—149,5° (F. i. D.) über. Rupe und seine Mitarbeiter fanden den Siedepunkt etwas niedriger, nämlich Siedep.₁₁ = 141—141,5°.

Die Ergebnisse der optischen Untersuchung bestätigten die an dem niedrigeren Homologen gemachten Beobachtungen vollkommen, denn die geringe Erhöhung der Exaltationen ist auf Rechnung des *para*-ständigen Methyls zu setzen.

I. $d_4^{18,3} = 1,0029$. — $d_4^{20} = 1,001$. — $n_a = 1,51515$, $n_D = 1,51952$
 $n_\beta = 1,53230$, $n_\gamma = 1,54333$ bei 18,3° — $n_D^{20} = 1,5188$.

II. $d_4^{18,7} = 1,0024$; daraus $d_4^{18,35} = 1,0027$. — $d_4^{20} = 1,001$. —
 $n_a = 1,51483$, $n_D = 1,51915$, $n_\beta = 1,53187$, $n_\gamma = 1,54290$ bei
 18,35°. — $n_D^{20} = 1,5184$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{14}H_{18}O^{\prime\prime}O''_{14}$	64,02	64,44	1,38	2,21
Gef. $\left\{ \begin{array}{l} \text{I} \\ \text{II} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 65,61 \\ 65,59 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 66,07 \\ 66,05 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,82 \\ 1,81 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,98 \\ 2,97 \end{array} \right.$
EM (von II)	+ 1,57	+ 1,61	+ 0,43	+ 0,76
EΣ („ II)	+ 0,72	+ 0,74	+ 31 %	+ 34 %

Methyl-*o*-cumarketon wurde in überschüssiger 2*n*-Natronlauge gelöst und unter wiederholtem Zufügen von Lauge so lange mit Dimethylsulfat geschüttelt, bis die Farbe der Lösung von rotbraun in hellgelb übergegangen war. Das ausgeschiedene dunkle Öl wurde in üblicher Weise gereinigt, getrocknet und im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge ging unter 20 mm Druck bei 180—182° über und erstarrte beim Erkalten krystallinisch.

Große, schiefwinklige, glasglänzende Prismen vom Schmelzp. 48—50°. Im allgemeinen sehr leicht löslich. Im festen Zustand ist die Substanz farblos, im geschmolzenen schwach gelblich.

0,1692 g gaben 0,4644 CO₂ und 0,1044 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₂ O ₂	Gef.
C	75,0	74,9
H	6,9	6,9

Die Bestimmungen der Konstanten wurden doppelt ausgeführt.

- Ia. $d_4^{61,0} = 1,0538$; daraus $d_4^{61,4} = 1,0534$. — $n_a = 1,57525$,
 $n_D = 1,58591$, $n_\beta = 1,61640$ bei 61,4°.
 Ib. $d_4^{61,1} = 1,0537$; daraus $d_4^{60,6} = 1,0542$. — $n_a = 1,57662$,
 $n_D = 1,58681$, $n_\beta = 1,61747$ bei 60,6°.

	M _a	M _D	M _β - M _a
Ber. für C ₁₁ H ₁₂ O·O''	50,22	50,58	1,17
Gef. { Ia.	55,26	56,10	3,19
{ Ib.	55,33	56,13	3,16
EM (Mittel)	+ 5,08	+ 5,54	+ 2,01
EΣ „	+ 2,88	+ 3,14	+ 172 %

α-Methyl-β-acetoxystyrol (*α*-Methylphenylvinylacetat),

Hydratropaaldehyd wurde mit etwa dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat 1 Stunde gekocht. Das Reaktionsgemisch goß man in Wasser, beseitigte die Essigsäure durch Soda, nahm das zurückgebliebene Öl in Äther auf und trieb diesen nach dem Trocknen ab. Der Ester wurde darauf im Vakuum destilliert und ging dabei als farbloses Öl bei konstanter Temperatur¹⁾ über.

- $d_4^{55,5} = 1,0571$; daraus $d_4^{55,2} = 1,0574$. — $d_4^{20} = 1,052$. —
 $n_a = 1,53680$, $n_D = 1,54278$, $n_\beta = 1,55801$, $n_\gamma = 1,57204$
 bei 15,2°. — $n_D^{20} = 1,5406$.

	M _a	M _D	M _β - M _a	M _γ - M _a
Ber. für C ₁₁ H ₁₂ O·O'' ₄	50,22	50,58	1,17	1,87
Gef	52,00	52,48	1,69	2,80
EM	+ 1,78	+ 1,90	+ 0,52	+ 0,93
EΣ	+ 1,01	+ 1,08	+ 44 %	+ 50 %

¹⁾ Der Siedepunkt ist leider in meinen Aufzeichnungen nicht angegeben.

2. Oxystyrole und deren Äther.

Von diesen Verbindungen sollten ursprünglich nur einige wenige Vertreter für Vergleichszwecke dargestellt werden. Auffallende Beobachtungen gaben jedoch Anlaß, die Versuche etwas weiter auszudehnen und auch das in der Literatur zerstreute Material über diese Körper, soweit es sich auf optische Konstanten bezieht, zu sammeln. Auf Vollständigkeit wurde dabei verzichtet; besonders sind die meisten älteren Bestimmungen und alle diejenigen, die sich auf mehrfach hydroxylierte Styrole beziehen, nicht berücksichtigt worden. Aber auch von dem übrig gebliebenen Material mußte noch manches als unbrauchbar ausgeschieden werden, da die physikalischen Daten mehrfach kaum einen Zweifel daran ließen, daß die fraglichen Bestimmungen nicht an der unveränderten Substanz ausgeführt worden waren.

Für genaue physikalisch-chemische Untersuchungen bieten nämlich die Styrole z. T. besondere Schwierigkeiten, da bekanntlich nicht wenige dieser Körper sehr zur Polymerisation neigen. Allerdings bestehen in dieser Hinsicht große Unterschiede. Die Veränderlichkeit der Stammsubstanz ist bekannt und eingehend untersucht worden. Ähnlich scheinen sich die meisten Homologen zu verhalten, in denen die Seitenkette entweder gar nicht, oder nur in β -Stellung durch ein Alkyl substituiert ist. Die α -Alkylstyrole scheinen sich dagegen weniger leicht zu polymerisieren. Gleiches gilt für die sauerstoffhaltigen Styrole, denn es konnte festgestellt werden, daß α -Methylvinylphenole und deren Äther bei Zimmertemperatur im Laufe von 24 Stunden und länger ihre Eigenschaften nicht veränderten.

Jedoch verhalten sich diese Substanzen nicht alle gleich, sondern die Stellung des sauerstoffhaltigen Substituenten scheint gleichfalls von Einfluß zu sein. Während man z. B. durch Erhitzen von o-Cumarsäure im Vakuum reines o-Oxystyrol und analog auch dessen Äther in

ganz befriedigender Ausbeute gewinnt, verwandelt sich bei gleicher Behandlung der p-Oxyzimtsäure das entstehende p-Oxystyrol so gut wie vollständig in die polymere Modifikation. Man könnte denken, daß dies eine Folge der in diesem Fall erforderlichen höheren Temperatur sei; aber ähnliche Unterschiede wurden auch bei anderen Reaktionen beobachtet. Kocht man z. B. die drei Verbindungen

unter völlig gleichen Bedingungen mit überschüssigem, frisch destilliertem Essigsäureanhydrid, so erhält man aus den ersten beiden ohne jede Schwierigkeit die Acetyl-derivate der reinen monomolekularen Isopropenylphenole, während das *para*-Derivat sich zum größten Teil polymerisiert. Die p-Oxy- und -Methoxystyrole scheinen somit in besonderem Maße zur Polymerisation zu neigen, und es wurde daher auf die Darstellung derartiger Verbindungen verzichtet, weil für die Zwecke der Untersuchung nur Substanzen von möglichster Reinheit verwendet werden durften.

Auch bei Versuchen, das sekundäre Carbinol

durch wasserentziehende Mittel wie

Kaliumbisulfat oder Phosphorpentoxyd in ein Styrol zu verwandeln, entstanden fast ausschließlich harzartige Produkte.

Bemerkt sei übrigens, daß die vorstehenden Angaben über die ungleiche Polymerisationsfähigkeit dieser Styrol-derivate nur auf den bei den präparativen Arbeiten und der Bestimmung der Konstanten gewonnenen Eindrücken beruhen; genaue vergleichende Versuche über die Geschwindigkeit, mit der sich die einzelnen reinen Styrole

unter gleichen Bedingungen polymerisieren, sind nicht angestellt worden.

Aus den Literaturangaben läßt sich in vielen Fällen nicht entnehmen, ob die von anderen Forschern gefundenen Werte der Konstanten sich auf Präparate beziehen, die unter gewöhnlichem Druck rektifiziert wurden, oder auf solche, die durch Vakuumdestillation gereinigt wurden. Es war daher festzustellen, ob etwa die bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck beginnende Polymerisation, die mitunter recht weitgehend ist, auf die Beschaffenheit des Destillates von merklichem Einfluß ist. Im allgemeinen scheint dies nicht der Fall zu sein. Beispielsweise wich ein Präparat von *Styrol*, das durch Erhitzen von Zimtsäure und nochmalige Destillation unter gewöhnlichem Druck gewonnen worden war, in seinen spektrochemischen Konstanten nur wenig von Proben ab, die früher unter Vermeidung jeder stärkeren Erwärmung dargestellt worden waren. Ebenso wurde gefunden, daß man durch Destillation von *o-Methylstyrol* unter gewöhnlichem oder unter stark vermindertem Druck Produkte von gleichen Eigenschaften erhält, obwohl der Körper sich im ersten Fall während der Destillation stark polymerisiert und zum größten Teil als glasige Masse im Destillationsgefäß zurückbleibt.

Man darf danach auch Daten von solchen Präparaten, die durch gewöhnliche Destillation gereinigt werden, in der Regel unbedenklich benutzen, wenn es sich auch, schon der weit besseren Ausbeuten halber, empfiehlt, Styrole wenn möglich im Vakuum zu destillieren.

Die Substanzen der folgenden Tabelle, bei denen sich keine Literaturangaben finden, wurden teils in Greifswald, teils in Marburg für die Zwecke dieser Arbeit dargestellt und unmittelbar nach der Reinigung untersucht. Die an ihnen festgestellten Konstanten dürfen als zuverlässig betrachtet werden, zumal sie in den Fällen, wo auch von anderer Seite Beobachtungen vorliegen, mit den Werten

jener Forscher fast ausnahmslos vorzüglich übereinstimmen. Die einzige nennenswerte Abweichung findet sich bei dem Körper Nr. 12, für den sich aus den Angaben von Béhal und Tiffeneau¹⁾ $E\Sigma_D = +0,88$, statt $+0,69$ berechnet, doch ist auch dieser Unterschied ohne wesentliche Bedeutung.

Auch von den in die Tabelle aufgenommenen fremden Beobachtungen, die nicht durch eigene kontrolliert wurden, wird keine mit einem stärkeren Fehler behaftet sein.

Die in der Tabelle angegebenen Siedepunkte unter 15 mm Druck sind zum größten Teil aus Beobachtungen berechnet worden, die bei einem um einige Millimeter höheren oder niedrigeren Druck angestellt wurden. Da zudem Siedepunktsbestimmungen im Vakuum weniger zuverlässig zu sein pflegen als solche bei gewöhnlichem Druck, so werden die Angaben in der Tabelle nur bis auf etwa 3° genau sein. Diese Bemerkung gilt auch für die späteren Tabellen.

I. Äther von Oxystyrolen.

Nr.	Formel	Sdp. ₁₅	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1	·CH:CH ₂	41°	0,903	1,542	+1,05	+1,10	+38 %	+43 %
2	·CH:CH ₂ CH ₃	59	0,911	1,545	+1,01	+1,05	+40	+44
3	·CH:CH ₂ OCH ₃	87°	1,002	1,556	+1,12	+1,21	+57 %	+64 %
4	·CH:CH ₂ OCH ₃	91	0,995	1,554	—	+1,33	—	— ²⁾
5	CH ₃ O· ·CH:CH ₂	93	0,994	1,561	—	+1,70	—	— ²⁾

¹⁾ Bull. soc. chim. [4] 3, 317 (1908).

²⁾ Klages, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3597 (1903).

Nr.	Formel	Sdp. ¹⁵	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
6	· CH:CH.CH ₃	107°	0,992	1,557	+1,33	+1,42	+58 %	+66 %
7	· CH:CH.CH ₃	124	0,979	1,552	+1,32	+1,41	+62	+71
8	CH ₃ O · · CH:CH.CH ₃	—	0,987	1,560	+1,60	+1,72	+66	+73 ¹⁾
9	· CH:C(CH ₃) ₂	122°	0,965	1,541	+1,14	+1,21	+49 %	+55 %
10	· C(CH ₃):CH ₂	56°	0,908	1,535	+0,62	+0,68	+31 %	+32 %
11	· C(CH ₃):CH ₂	89°	0,984	1,534	+0,49	+0,51	+28 %	+31 %
12	· C(CH ₃):CH ₂	102	0,990	1,542	+0,64	+0,69	+39	+43
13	C ₂ H ₅ O · · C(CH ₃):CH ₂	117	0,973	1,542	—	+1,16	—	— ²⁾
14	· C(CH ₃):CH ₂	99°	0,955	1,518	—	+0,53	—	— ³⁾
15	· C(CH ₃):CH ₂	103	0,964	1,530	+0,78	+0,82	+32 %	+36 %

Betrachtet man zunächst die *erste Hälfte* der Tabelle, in der die Verbindungen ohne einen Substituenten in der Seitenkette verzeichnet sind, so erkennt man sofort, daß diese Körper den spektrochemischen Regeln in jeder Beziehung gehorchen. Während ein orthoständiges Methyl

¹⁾ Nasini u. Bernheimer, Gazz. chim. ital. 15, 84 (1885).

²⁾ Béhal u. Tiffeneau, Bull. soc. chim. [4] 3, 321 (1908).

³⁾ Guillaumin, Bull. soc. chim. [4] 7, 334 (1910).

(Nr. 2) die Konstanten der Stammsubstanz unverändert läßt, höchstens die spezifische Refraktion um eine Spur erniedrigt, steigert Methoxyl in gleicher Stellung (Nr. 3, 6 und 9) sämtliche Exaltationen, und zwar in bekannter Weise die des Brechungsvermögens nur wenig, die des Zerstreuungsvermögens dagegen kräftig. Daß dieser Einfluß bei dem *meta*-Derivat (Nr. 4) und noch mehr bei den *para*-Verbindungen (Nr. 5 und 8) stärker ist, entspricht gleichfalls vielfältigen Beobachtungen.

Auch daß die Exaltationen der Substanz Nr. 9 etwas schwächer sind als die der anderen *o*-Methoxyderivate, ist in der Ordnung, da der Körper eine *gem.*-Dimethylgruppe enthält.

Dagegen findet man bei der *zweiten Gruppe*, den Verbindungen mit substituierter Seitenkette, Erscheinungen, die an das optische Verhalten der β -Methylzimtsäureester erinnern. Wie bei diesen ruft das orthoständige Methoxyl keine Steigerung des Zerstreuungsvermögens hervor und erniedrigt sogar in manchen Fällen (Nr. 11 und 14) den Überschuß im Brechungsvermögen der Stammsubstanz (Nr. 10). Diese Anomalien verschwinden in den *meta*- und *para*-Verbindungen (Nr. 12 und 13), die sich regelrecht verhalten.

Von der Besprechung kleinerer Unterschiede im einzelnen kann abgesehen werden, da das geringe Material keine sicheren Schlüsse gestattet. Daß das in die Seitenkette eingetretene Methyl als störender Substituent der Konjugation sämtliche Exaltationen der entsprechenden Verbindungen mit freier Seitenkette stark herabsetzt, ist so selbstverständlich, daß auf diese Tatsache kaum noch besonders hingewiesen zu werden braucht.

In der nebenstehenden Tabelle sind die Konstanten einer Reihe *freier Oxystyrole* zusammengestellt.

Die Beziehungen zwischen den spektrochemischen Werten der Oxystyrole und denen ihrer Stammsubstanzen widersprechen so sehr den sonst geltenden Regeln, daß die ersten Beobachtungen anfangs für irrtümlich ge-

II. Ozystyrole.

Nr.	Formel	Sdp. ₁₅	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	EΣ _α	EΣ _D	EΣ _β - Σ _α	EΣ _γ - Σ _α
1	· CH:CH ₂	41°	0,903	1,542	+1,05	+1,10	+38 %	+43 %
2	· CH:CH ₂	97°	1,060	1,584	+1,12	+1,20	+52 %	+59 %
3	· CH:CH · CH ₃	117	1,039	1,581	+1,22	+1,31	+56	+64
4	· CH:CH · CH ₃	128	1,019	1,573	+1,21	+1,28	+57	+66
5	· CH:C(CH ₃) ₂	125	0,992	1,551	+0,97	+1,04	+42	+46
6	· C(CH ₃):CH ₂	56°	0,908	1,535	+0,62	+0,68	+31 %	+32 %
7	· C(CH ₃):CH ₂	88°	1,026	1,552	+0,38	+0,40	+26 %	+30 %
8	· C(CH ₃):CH ₂	—	0,993	1,540	—	+0,60	—	— ¹⁾
9	· C(CH ₃):CH ₂	101	1,010	1,550	+0,56	+0,60	+30	+32
10	· C(CH ₃):CH ₂	124°	1,042	1,570	+0,69	+0,75	+40 %	+46 %

halten wurden. Die Reinheit der verschiedenen Präparate und ihre Polymerisationsfähigkeit wurden daher mit besonderer Sorgfalt durch Kontrollversuche und auf sonstige Weise geprüft, doch wurde dadurch nur die Richtigkeit der ursprünglichen Beobachtungen bestätigt.

¹⁾ Guillaumin, Bull. soc. chim. [4] 7, 376 (1910).

Auch stehen die Zahlen der Tabelle unter sich im richtigen Verhältnis und stützen sich dadurch gegenseitig. Beispielsweise sind die Exaltationen der Verbindung Nr. 5 mit einem *gem.* Dimethyl etwas niedriger als die der Körper Nr. 2—4, und das zur Seitenkette meta-ständige Methyl ruft, wie oft, eine geringe Steigerung der Exaltationen hervor.

Um das Auffällige der bei den Oxystyrolen gefundenen Werte zu erkennen, muß man sie mit den Konstanten anderer substituierter Phenole mit einer „aktiven“ Konjugation vergleichen. Ich stelle daher im folgenden die Daten für den *Salicylaldehyd*, das *o-Oxyacetophenon* und den *Salicylsäureäthylester*, deren Methyläther und für die drei Stammsubstanzen zusammen.

Tabelle III.

Formel	Sdp. ₁₅	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	EΣ _α	EΣ _D	EΣ _β -Σ _α	EΣ _γ -Σ _α
·CH:O	69°	1,046	1,545	+0,99	+1,01	+45 %	+ 49 %
·CH:O	83	1,167	1,573	+1,52	+1,66	+95	+114
OH							
3. ·CH:O	121	1,133	1,600	+1,10	+1,21	+79	+ 91
ÖCH ₃							
4. ·C(CH ₃):O	88°	1,027	1,534	+0,60	+0,65	+32 %	+ 35 %
·C(CH ₃):O	101	1,131	1,559	+1,16	+1,27	+84	+100
ÖH							
6. ·C(CH ₃):O	127	1,088	1,540	+0,89	+0,97	+53	+ 59
ÖCH ₃							
7. ·C(OC ₂ H ₅):O	97°	1,047	1,506	+0,43	+0,49	+26 %	+ 26 %
·C(OC ₂ H ₅):O	112	1,131	1,523	+0,84	+0,90	+56	+ 64
ÖH							
9. ·C(OC ₂ H ₅):O	139	1,111	1,521	+0,69	+0,73	+37	+ 42
ÖCH ₃							

Man sieht, daß in diesen Verbindungen ein ortho-ständiges Hydroxyl sämtliche Exaltationen bedeutend erhöht, mehr als ein Methoxyl; ganz im Einklang mit Beobachtungen, die an den Äthern der β -Oxystyrole und der β -Oxyacrylsäureester gemacht worden sind.¹⁾ Dagegen läßt der Eintritt eines Hydroxyls in die *ortho*-Stellung eines Styrols mit nicht-substituierter Seitenkette die Exaltation der spezifischen Refraktion fast ungeändert und steigert nur in mäßigem Betrage den Überschuß des Zerstreuungsvermögens. Noch auffallender sind die Konstanten der o-Oxystyrole mit α -ständigem Methyl, denn bei ihnen fehlt die Erhöhung des Dispersionsüberschusses, und die Exaltationen der Refraktion werden durch den Eintritt des Hydroxyls sogar vermindert. Die entsprechende *meta*-Verbindung (Nr. 10) verhält sich normaler, doch ist auch bei ihr der Einfluß des Hydroxyls verhältnismäßig unbedeutend.

Mit diesen Anomalien der o-Oxystyrole steht eine andere Erscheinung im Zusammenhang, die gleichfalls regelwidrig ist. Es ist früher²⁾ gezeigt und in der vorstehenden Tabelle III nochmals dargetan worden, daß die Äther der aromatischen o-Oxy-Aldehyde, -Ketone und -Säureester erheblich geringere spezifische Exaltationen besitzen als die Stammsubstanzen. Auch dies trifft für die o-Oxystyrole und ihre Äther nicht zu, wie Tabelle IV zeigt.

Tabelle IV.

Nr.	Formel	Sdp. ₁₅	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1	· CH:CH ₂ OH	97°	1,060	1,584	+1,12	+1,20	+52 %	+59 %
2	· CH:CH ₂ OCH ₃	87	1,002	1,556	+1,12	+1,21	+57	+64

¹⁾ Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3514 (1911).

²⁾ Diese Annalen **408**, 224ff. (1915).

Formel	Sdp. ₁₅	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	EΣ _α	EΣ _D	EΣ _β -Σ _α	EΣ _γ -Σ _α
·CH:CH.CH ₃ OH	117°	1,039	1,581	+1,22	+1,31	+56 %	+64 %
·CH:CH.CH ₃ OCH ₃	107	0,992	1,557	+1,33	+1,42	+58	+66
·CH:CH.CH ₃ OH	128°	1,019	1,573	+1,21	+1,28	+57 %	+66 %
·CH:CH.CH ₃ OCH ₃	124	0,979	1,552	+1,32	+1,41	+62	+71
·CH:C(CH ₃) ₂ OH	125°	0,992	1,551	+0,97	+1,04	+42 %	+46 %
·CH:C(CH ₃) ₂ OCH ₃	122	0,965	1,541	+1,14	+1,21	+49	+55
·C(CH ₃):CH ₂ OH	88°	1,026	1,552	+0,38	+0,40	+26 %	+30 %
·C(CH ₃):CH ₂ OCH ₃	89	0,984	1,534	+0,49	+0,51	+28	+31
·C(CH ₃):CH ₂ OH	101°	1,010	1,550	+0,56	+0,60	+30 %	+32 %
·O(CH ₃):CH ₂ OCH ₃	103	0,964	1,530	+0,78	+0,82	+32	+36
·C(CH ₃):CH ₂ OH	124°	1,042	1,570	+0,69	+0,75	+40 %	+46 %
·C(CH ₃):CH ₂ OCH ₃	102	0,990	1,542	+0,64	+0,69	+39	+43

Die Durchmusterung der Tabelle ergibt, daß zwischen den Exaltationen der freien o-Oxystyrole und denen ihrer Äther kaum ein Unterschied besteht, jedoch die letzteren durchschnittlich um eine Kleinigkeit höher sind; ähnlich wie es bei den einfachen Phenolen und deren Äthern der Fall zu sein pflegt. Bei dem einzigen untersuchten Paar von *meta*-Verbindungen (Nr. 13 und 14) ist es umgekehrt, doch sind auch hier die Unterschiede so gering, daß man die beiden Reihen von Werten als gleich bezeichnen kann.

Schlußbemerkungen.

Bei früheren Untersuchungen hatte sich ergeben, daß im allgemeinen die konjugierten Systeme $C:C.C:C$ und $C:C.C:O$ spektrochemisch ungefähr gleichwertig sind, und daß dieses Verhältnis auch bestehen bleibt, wenn durch Zutritt von Substituenten die spezifische optische Wirkung beider Systeme in dieser oder jener Weise geändert wird. Von dieser Regel weichen nach den obigen Darlegungen die *freien o-Oxystyrole* stark ab, während ihre Äther sich ihr zum Teil besser fügen, jedoch auch ihre Besonderheiten haben.

Es fragt sich nun, ob hier tatsächlich Ausnahmen sonst gültiger Regeln vorliegen, oder ob etwa die beobachteten Erscheinungen auf eine andere Konstitution der fraglichen Körper hindeuten. Wenn die freien o-Oxystyrole nach ihrem spektrochemischen Verhalten, um es kurz auszudrücken, „weniger ungesättigt“ erscheinen, als man nach ihren üblichen Strukturformeln erwarten sollte, so liegt der Gedanke nahe, daß Beziehungen irgendwelcher Art zwischen dem Hydroxyl und der Doppelbindung in der Seitenkette bestehen, durch die der Sättigungsgrad dieser Verbindungen erhöht wird.

Auch rein chemische Tatsachen führen zu derartigen Überlegungen. Es sei nur daran erinnert, daß Oxystyrole vielfach so schwache Säuren sind, daß sie selbst aus Lösungen in überschüssigem starken Alkali durch

Äther oder Wasserdampf leicht entfernt werden können¹⁾, die Wirkung des phenolischen Hydroxyls in ihnen also nahezu aufgehoben zu sein scheint. Die Annahme, es könnten in solchen Verbindungen Mischungen der beiden Formen

vorliegen, in denen das Gleichgewicht durch die äußeren Bedingungen bald nach dieser und bald nach jener Seite verschoben ist, trifft nicht zu. Denn eine Rückverwandlung der bicyclischen Formen in Styrole durch kaltes Alkali ist nach den bisherigen Erfahrungen nicht möglich; auch konnte z. B. in frisch dargestelltem o-Oxystyrol keine Beimengung von Cumaran nachgewiesen werden.

Man müßte daher entweder an weniger feste Bindungen, wie sie etwa durch Ausgleich von Partialvalenzen zustande kommen könnten, denken oder Formeln mit anderen bicyclischen Systemen konstruieren. Dies letztere hat bereits Guillaumin²⁾ getan. Ausgehend von der bekannten Tatsache, daß die gesetzmäßigen Beziehungen, die im allgemeinen zwischen den Siedepunkten von Phenolen und ihren Äthern bestehen, für solche Phenole nicht zutreffen, die in *ortho*-Stellung zum Hydroxyl eine Seitenkette mit α -ständiger Doppelbindung enthalten, stellt er eine Reihe von bicyclischen Symbolen für die o-Oxystyrole, den Salicylaldehyd, die Salicylsäureester und das o-Nitrophenol auf, die diese Anomalie erklären sollen:

¹⁾ Vgl. Stoermer u. Kippe, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3994 (1903); Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 2339 (1914).

²⁾ Bull. soc. chim. [4] **7**, 426 (1910).

Es wird dabei angenommen, daß die betreffenden Körper während des Siedens in diese Zustände übergehen, beim Erkalten sich jedoch wieder in echte monocyclische Phenole zurückverwandeln.

Ohne an dieser Hypothese im einzelnen Kritik zu üben, sei nur bemerkt, daß dieser und ähnliche Versuche, jene Siedepunktsanomalien zu erklären, dem spektrochemischen Verhalten dieser Substanzen nicht Rechnung tragen und besonders den optischen Unterschied zwischen den Oxystyrolen und den Verbindungen mit sauerstoffhaltiger Seitenkette nicht verständlich machen.

Aber auch das Verhältnis der Siedepunkte von freiem Phenol und Äther innerhalb der einzelnen Körpergruppen spricht bei genauerer Beobachtung nicht dafür, daß die verschiedenen Hydroxylverbindungen beim Sieden eine gleichartige Umwandlung erleiden. Die in Tabelle III verzeichneten freien Phenole sieden annähernd 30° und über 30° *tiefer* als ihre Methyläther; bei ihnen ist mithin das normale Verhältnis der Siedepunkte von Hydroxylderivat und Methyläther in das Gegenteil verkehrt. Dagegen sieden die o-Oxystyrole, wie Tab. IV zeigt, in der Regel etwas *höher* als ihre Methyläther oder doch kaum tiefer. Eine analoge Konstitutionsänderung, wie sie Guillaumin annimmt, sollte aber eine gleichförmigere Verschiebung der Siedepunkte hervorrufen, zumal die absolute Höhe der Siedepunkte bei allen diesen Körpern ziemlich gleich ist. Eine gewisse Siedepunktsanomalie liegt allerdings auch bei den o-Oxystyrolen vor, denn die *meta*- und *para*-Oxyderivate sieden *erheblich höher* als ihre Äther.

Eher würde mit den geschilderten Verhältnissen die Annahme vereinbar sein, daß Verbindungen vom Typus des Salicylaldehyds, des o-Oxyacetophenons und der Salicylsäureester im Gegensatz zu ihren Äthern in homogenem Zustand nicht reine Benzolderivate sind, sondern gewisse Mengen der chinoiden Nebenformen enthalten, während

die o-Oxystyrole echte Phenole sind, deren Eigentümlichkeiten in der oben angedeuteten Weise durch einen Ausgleich von Partialvalenzen hervorgerufen werden. Die spektrochemischen Daten widersprechen dieser Auffassung nicht; das verschiedene Verhältnis der Exaltationen von Stammsubstanz und Äther in den beiden Gruppen von Verbindungen würde ungezwungen aus jener Annahme folgen; und auch das besondere optische Verhalten der α -Methylderivate von o-Cumarsäureestern und o-Oxystyrolen ließe sich verstehen.

Ich verzichte darauf, dies im einzelnen auszuführen, denn diese Betrachtungen führen in das Gebiet der reinen Spekulation und lassen sich vorläufig experimentell in eindeutiger Weise weder stützen noch widerlegen. Man muß sich daher bis auf weiteres mit der Feststellung begnügen, daß bei den besprochenen aromatischen o-Oxyverbindungen Anomalien der physikalischen Konstanten verschiedener Art bestehen, die in den gebräuchlichen Konstitutionsformeln keine Begründung finden.

Einige der für diese Untersuchung erforderlichen Verbindungen haben die Herren Dr. M. Schmidt, Dr. F. Krollpfeiffer und cand. chem. W. Müller dargestellt, wofür ich ihnen bestens danke.

Experimentelles.

Zimtsäure wurde bis zur beginnenden Zersetzung erhitzt und dann so lange auf dieser Temperatur gehalten, bis eine genügende Menge Kohlenwasserstoff übergegangen war. Das Destillat wurde durch Soda von etwa mitgerissener Säure befreit, getrocknet und nochmals bei gewöhnlichem Druck überdestilliert. Im Kolben blieb eine beträchtliche Menge des Polymerisationsproduktes zurück.

Siedep. = 140—142°. — $d_4^{2,4} = 0,9086$; daraus $d_4^{3,15} = 0,9080$.
 — $d_4^{20} = 0,903$. — $n_a = 1,53853$, $n_D = 1,54472$, $n_\beta = 1,56184$, $n_\gamma = 1,57729$ bei 13,15°. — $n_D^{20} = 1,5416$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_8H_8Br_4$	34,79	35,08	0,93	1,48
Gef.	35,88	36,22	1,28	2,11
EM	+ 1,09	+ 1,14	+ 0,35	+ 0,63
EΣ	+ 1,05	+ 1,10	+ 38 %	+ 43 %

Reine *o*-Methylzimtsäure wurde mit dem doppelten Gewicht bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure verrieben, worauf man das Gemisch erst in der Kälte und darauf bei Zimmertemperatur stehen ließ. Die Anlagerung von Bromwasserstoff ging weit langsamer vor sich als bei der Zimtsäure, war jedoch nach etwa 10 Tagen vollendet. Die rohe *o*-Methyl-β-bromdihydrozimtsäure, eine harte, farblose Krystallmasse, schmolz nach dem Waschen mit Wasser bei 125—126°. Aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther wurde die Verbindung in derben, glasglänzenden Prismen vom gleichen Schmelzpunkt gewonnen.

0,1756 g gaben 0,1357 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_{11}O_2Br$	Gef.
Br	32,9	32,9

Zur Überführung in das *o*-Methylstyrol löste man die Säure in Soda auf und erwärmte ganz gelinde, bis die Menge des sich sofort abscheidenden Öls nicht mehr zunahm. Das abgehobene und über Chlorcalcium getrocknete Öl wurde zunächst unter gewöhnlichem Druck destilliert (I). Der Siedepunkt, der etwa bei 160° lag, konnte nicht genau bestimmt werden, da der Körper sich zum größten Teil polymerisierte. Das Destillat, ein farbloses Öl von süßlichem Geruch, wurde nochmals im Vakuum fraktioniert, wobei es unter 12 mm Druck kon-

stant und ohne Hinterlassung eines Rückstandes bei $55,4^{\circ}$ übergang (II).

0,1488 g gaben 0,4992 CO_2 und 0,1154 H_2O .

	Ber. für C_9H_{10}	Gef.
C	91,5	91,5
H	8,5	8,7

I. $d_4^{12,55} = 0,9174$; daraus $d_4^{13,25} = 0,9168$. — $d_4^{20} = 0,911$. — $n_a = 1,54219$, $n_D = 1,54817$, $n_\beta = 1,56499$, $n_\gamma = 1,58003$ bei $13,25^{\circ}$. — $n_D^{20} = 1,5451$.

II. $d_4^{13,4} = 0,9161$; daraus $d_4^{14,1} = 0,9155$. — $d_4^{20} = 0,911$. — $n_a = 1,54175$, $n_D = 1,54765$, $n_\beta = 1,56444$, $n_\gamma = 1,57904$ bei $14,1^{\circ}$. — $n_D^{20} = 1,5450$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{F}_4$	39,38	39,69	1,00	1,60
Gef. $\begin{cases} \text{I.} \\ \text{II.} \end{cases}$	40,55	40,92	1,40	2,32
	40,58	40,94	1,40	2,29
EM (Mittel)	+ 1,19	+ 1,24	+ 0,40	+ 0,71
EΣ „	+ 1,01	+ 1,05	+ 40 %	+ 44 %

Diese Verbindung ist in reinem Zustand zuerst von Fries und Fickewirth¹⁾ durch Erhitzen von *o*-Cumar-säure unter stark vermindertem Druck erhalten worden. Ein nach dieser einfachen und ziemlich ausgiebigen Methode dargestelltes Präparat erstarrte rasch zu schneeweißen Nadeln, die den von jenen Autoren angegebenen Schmelzpunkt 29° besaßen. Dagegen siedete der Körper unter 12 mm Druck bereits bei $93\text{--}94^{\circ}$, während Fries und Fickewirth Siedep.₁₅ = 108° fanden.

In unterkühltem Zustand betrug die Dichte bei $19,2^{\circ}$ 1,0609, woraus sich $d_4^{20} = 1,060$ berechnet. Für die Ermittlung der Molrefraktion wurde die Dichte ein zweites Mal oberhalb des Schmelzpunktes der Substanz bestimmt; hierbei ergab sich $d_4^{35,5} = 1,0468$, woraus $d_4^{35,7} = 1,0466$

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 369 (1908).

und $d_4^{36.4} = 1,0460$. Die Brechungsindices wurden zweimal bei etwas verschiedenen Temperaturen bestimmt.

Ia. $n_a = 1,56997$, $n_D = 1,57724$, $n_\beta = 1,59661$, $n_\gamma = 1,61474$
bei $35,7^\circ$.

Ib. $n_a = 1,56948$, $n_D = 1,57683$, $n_\beta = 1,59609$, $n_\gamma = 1,61426$
bei $36,4^\circ$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_8H_8O'\frac{1}{4}$	36,31	36,60	0,94	1,50
Gef. { Ia	37,65	38,04	1,43	2,38
{ Ib	37,64	38,04	1,43	2,39
EM	+ 1,34	+ 1,44	+ 0,49	+ 0,89
EΣ	+ 1,12	+ 1,20	+ 52 %	+ 59 %

Methyläther des o-Oxystyrols, 134,08.

Diese Substanz ist bereits vor langer Zeit von Perkin sen.¹⁾ gewonnen worden, als er das Anlagerungsprodukt von Jodwasserstoffsäure an den Cumarsäuremethyläther durch Soda zersetzte. Dieses Verfahren liefert jedoch nach den Erfahrungen von Pschorr und Einbeck²⁾ wenig günstige Ausbeuten. Die Versuche der eben genannten Forscher, die Verbindung durch Abspaltung von Wasser aus dem o-Methoxyphenylmethylcarbinol darzustellen, waren erfolglos. Dagegen gelang Klages³⁾ die Umwandlung dieses Carbinols in das Styrol auf dem Umwege über das entsprechende Chlorid. Für die Zwecke dieser Untersuchung wurde die Substanz ähnlich wie der Stammkörper durch Erhitzen von o-Cumarsäuremethyläther im Vakuum dargestellt; ein Weg, der für die Gewinnung kleinerer Mengen dieser Substanz am bequemsten sein dürfte.

Siedep.₁₂ = $83-84^\circ$; Klages und Eppelsheim: Siedep.₁₁ = $82-83^\circ$. — $d_4^{17.2} = 1,0049$; daraus $d_4^{17.4} = 1,0047$. — $d_4^{20} = 1,002$; Perkin: $1,004^4$); Klages: $0,998^4$) — $n_a = 1,55016$, $n_D = 1,55701$, $n_\beta = 1,57526$, $n_\gamma = 1,59233$ bei $17,4^\circ$. — $n_D^{20} = 1,5558$; Klages: $1,5547^4$)

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 515 (1878).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2077 (1905).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3584 (1903).

⁴⁾ Umgerechnet aus den Originalzahlen.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{10}O \cdot \frac{1}{4}$	41,02	41,34	1,02	1,62
Gef.	42,52	42,96	1,60	2,66
EM	+ 1,50	+ 1,62	+ 0,58	+ 1,04
EΣ	+ 1,12	+ 1,21	+ 57 %	+ 64 %

Aus den Beobachtungen von Klages berechnet sich $M_D = 43,09$ und $E \Sigma_D = +1,28$.

Der Körper wurde nach dem Verfahren von Pauly und v. Buttlar¹⁾ aus reinem Salicylaldehyd bereitet, wobei man sich im einzelnen an die von Claisen und Eisleb²⁾ für die analoge Darstellung des *o*-Isoeugenols gegebene Vorschrift hielt.

Das durch Destillation im Vakuum gereinigte Präparat schmolz bei 33—35°; durch Umkrystallisieren aus Petroläther stieg der Schmelzpunkt auf 37—38°. Pauly und v. Buttlar fanden 34,8°.

Siedep.₁₃ = 119,4—119,8°; P. u. v. B.: Siedep.₁₂ = 112—113°.
— $d_4^{13,9} = 1,0441$; daraus $d_4^{14,25} = 1,0438$. — $d_4^{20} = 1,039$.
— $n_\alpha = 1,57670$, $n_D = 1,58368$, $n_\beta = 1,60310$, $n_\gamma = 1,62110$
bei 14,25°. — $n_D^{20} = 1,5811$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{10}O \cdot \frac{1}{4}$	40,91	41,22	1,01	1,61
Gef.	42,55	42,97	1,58	2,64
EM	+ 1,64	+ 1,75	+ 0,57	+ 1,03
EΣ	+ 1,22	+ 1,31	+ 56 %	+ 64 %

Ein Präparat dieses Körpers wurde von Hrn. Claisen dankenswerterweise zur Verfügung gestellt. Es wurde einmal im ursprünglichen Zustand und einmal nach der

¹⁾ Diese Annalen 383, 280 (1911).

²⁾ Diese Annalen 401, 53 (1913).

Destillation im Vakuum untersucht. Da die beiden Reihen von Bestimmungen sich nahezu decken, gebe ich hier nur die zweite wieder.

Siedep.₁₂ = 102,4—103,4°. — $d_4^{15,0} = 0,9962$; Claisen: 0,9952. — $d_4^{20} = 0,992$. — $n_a = 1,55318$, $n_D = 1,55968$, $n_\beta = 1,57766$, $n_\gamma = 1,59423$ bei 15,0°. — $n_D^{20} = 1,5574$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{12}O \cdot \frac{1}{4}$	45,62	45,95	1,09	1,73
Gef.	47,59	48,05	1,72	2,87
EM	+ 1,97	+ 2,10	+ 0,63	+ 1,14
EΣ	+ 1,33	+ 1,42	+ 58 %	+ 66 %

Der Körper wurde nach den Angaben von Claisen und Eisleb¹⁾ durch Erhitzen von *o*-Allyl-*p*-kresol mit starker Kalilauge dargestellt, nur erhitzte man das Gemisch nicht 3 Stunden auf 140—145°, sondern 1 Stunde auf 170°. Die Ausbeute war gut, denn bei der Rektifikation war der Vorlauf, der noch unveränderte Allylverbindung enthalten konnte, nur gering. Das Präparat siedete unter 14 mm Druck bei 126—128°, was mit der Beobachtung von Claisen und Eisleb: Siedep.₁₁ 120° bis 124° genügend übereinstimmt.

$d_4^{20,1} = 1,0290$; daraus $d_4^{20} = 1,0291$. — $d_4^{20} = 1,019$. — $n_a = 1,57101$, $n_D = 1,57768$, $n_\beta = 1,59639$, $n_\gamma = 1,61410$ bei 20,0°. — $n_D^{20} = 1,5727$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{12}O \cdot \frac{1}{4}$	45,50	45,84	1,08	1,73
Gef.	47,29	47,74	1,70	2,88
EM	+ 1,79	+ 1,90	+ 0,62	+ 1,15
EΣ	+ 1,21	+ 1,28	+ 57 %	+ 66 %

Methyläther des o-Propenyl-*p*-kresols, 162,11.

16 g des Phenols wurden in 60 ccm doppelt normaler Natronlauge gelöst und mit überschüssigem Dimethyl-

¹⁾ Diese Annalen 401, 45 (1913).

sulfat methyliert. Nach der üblichen Reinigung siedete der Äther unter 19 mm Druck konstant bei 127,5 bis 128°.

$d_4^{12,1} = 0,9857$; daraus $d_4^{12,25} = 0,9856$. — $d_4^{20} = 0,979$. —
 $n_a = 1,54948$, $n_D = 1,55573$, $n_\beta = 1,57349$, $n_\gamma = 1,59021$
 bei 12,25°. — $n_D^{20} = 1,5522$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{11}H_{14}O \cdot \frac{1}{4}$	50,22	50,57	1,16	1,85
Gef.	52,36	52,85	1,88	3,16
EM	+ 2,14	+ 2,28	+ 0,72	+ 1,81
EΣ	+ 1,32	+ 1,41	+ 62%	+ 71%

Die Gewinnung dieses Körpers aus p-Homosalicylaldehyd und Magnesiumbromisopropyl ist bereits bei anderer Gelegenheit beschrieben worden.¹⁾

Es wurden Präparate zweier Darstellungen untersucht.

I. Siedep.₁₃ = 121—121,4°. — $d_4^{18,2} = 0,9933$. — $d_4^{20} = 0,992$.
 — $n_a = 1,54617$, $n_D = 1,55198$, $n_\beta = 1,56708$, $n_\gamma = 1,58082$
 bei 18,2°. — $n_D^{20} = 1,5512$.

II. Siedep.₁₃ = 126,6°. — $d_4^{21,4} = 0,9913$; daraus $d_4^{21,5} = 0,9912$.
 — $d_4^{20} = 0,993$. — $n_a = 1,54430$, $n_D = 1,55013$, $n_\beta = 1,56502$,
 $n_\gamma = 1,57869$ bei 21,5°. — $n_D = 1,5508$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{11}H_{14}O \cdot \frac{1}{4}$	50,10	50,45	1,15	1,84
Gef. { I	51,69	52,15	1,63	2,69
{ II	51,65	52,11	1,62	2,68
EM (Mittel)	+ 1,57	+ 1,68	+ 0,48	+ 0,85
EΣ „	+ 0,97	+ 1,04	+ 42%	+ 46%

Um zu prüfen, wie rasch sich der Körper bei gewöhnlicher Temperatur polymerisiert, wurde eines der beiden Präparate, nachdem es 24 Stunden eingeschmolzen aufbewahrt worden war, nochmals untersucht. Die ge-

¹⁾ Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 2349 (1914).

fundenen Werte wichen so wenig von denen der frisch destillierten Präparate ab, daß von einer nennenswerten Polymerisation nicht die Rede sein konnte.

Methyläther des 2',2',5-Trimethyl-2-oxystyrols, 176,13.

Mit Dimethylsulfat dargestellt.¹⁾

Siedep.₁₁ = 117,2—117,6°. — $d_4^{17,0} = 0,9679$. — $d_4^{20} = 0,965$. —
 $n_D = 1,53681$, $n_D = 1,54253$, $n_\beta = 1,55778$, $n_\gamma = 1,57181$
 bei 17,05°. — $n_D^{20} = 1,5412$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{16}O^{2,4}$	54,81	55,19	1,23	1,96
Gef.	56,82	57,32	1,83	3,04
EM	+ 2,01	+ 2,13	+ 0,60	+ 1,08
EΣ	+ 1,14	+ 1,21	+ 49%	+ 55%

Ein Präparat dieser Verbindung wurde nach der Vorschrift von Béhal und Tiffeneau²⁾ aus Salicylsäuremethylester und überschüssigem Magnesiumjodmethylen (3 Mol.-Gew.) dargestellt.

Da Zweifel an der Reinheit des so gewonnenen Produktes aufstiegen, wurde in einem zweiten Versuch zunächst genau in der beim *meta*-Derivat beschriebenen Weise (s. unten) das *Acetat* des Körpers bereitet und dieses dann zum freien Phenol verseift.

Die Reinheit der Acetylverbindung wurde durch eine Verbrennung festgestellt.

0,1471 g gaben 0,4056 CO₂ und 0,0924 H₂O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_2$	Gef.
C	75,0	75,2
H	6,9	7,0

Der Körper, ein farbloses Öl, siedete unter 11 mm Druck bei 104,6—106,4°. Die Konstanten wurden von

¹⁾ a. a. O., S. 2350.

²⁾ Bull. soc. chim. [4] 3, 315 (1908).

der zwischen 104,6 und 105,6° übergehenden Fraktion (I) und von dem bei 105,6—106,4° siedenden Anteil (II) bestimmt.

I. $d_4^{13,4} = 1,0476$; daraus $d_4^{13,5} = 1,0475$. — $d_4^{20} = 1,042$. — $n_a = 1,51351$, $n_D = 1,51770$, $n_\beta = 1,52998$, $n_\gamma = 1,54048$ bei 13,5°. — $n_D^{20} = 1,5148$.

II. $d_4^{13,4} = 1,0482$; daraus $d_4^{13,5} = 1,0481$. — $d_4^{20} = 1,042$. — $n_a = 1,51327$, $n_D = 1,51754$, $n_\beta = 1,52983$, $n_\gamma = 1,54030$ bei 13,5°. — $n_D^{20} = 1,5146$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{11}H_{12}O \cdot O''F_4$ (176,10)	50,22	50,58	1,17	1,87
Gef. { I	50,57	50,92	1,36	2,21
II	50,52	50,88	1,37	2,22
EM (Mittel)	+ 0,33	+ 0,32	+ 0,20	+ 0,35
EΣ „	+ 0,19	+ 0,18	+ 17%	+ 19%

Das freie *1'-Methyl-2-oxystyrol*, das gleichfalls ein farbloses Öl ist, siedet nach Béhal und Tiffeneau gegen 204°. Für das unmittelbar aus Salicylsäuremethylester dargestellte Präparat (I) wurde Siedep.₉ = 80—81° gefunden; für das aus dem Acetat gewonnene Präparat (IIa) Siedep.₁₁ = 83,4—83,8°. Diese Probe untersuchte man nach 24stündigem Stehen noch einmal (IIb), um festzustellen, ob in dieser Zeit bereits eine merkliche Polymerisation stattgefunden habe, was nicht der Fall war. Auch vom Vor- und Nachlauf des Präparats II wurden die physikalischen Konstanten bestimmt. Die gefundenen Werte decken sich nahezu mit denen der Hauptfraktion und brauchen daher nicht besonders aufgeführt zu werden.

I. $d_4^{18,7} = 1,0294$; daraus $d_4^{18,5} = 1,0296$. — $d_4^{20} = 1,028$. — $n_a = 1,54328$, $n_D = 1,54904$, $n_\beta = 1,56368$, $n_\gamma = 1,57699$ bei 18,5°. — $n_D^{20} = 1,5484$.

IIa. $d_4^{14,05} = 1,0309$; daraus $d_4^{14,55} = 1,0304$. — $d_4^{20} = 1,026$. — $n_a = 1,54905$, $n_D = 1,55434$, $n_\beta = 1,56954$, $n_\gamma = 1,58305$ bei 14,55°. — $n_D^{20} = 1,5519$.

IIb. $d_4^{14,05} = 1,0309$; daraus $d_4^{14,55} = 1,0302$. — $d_4^{20} = 1,026$. — $n_a = 1,54963$, $n_D = 1,55496$, $n_\beta = 1,57019$, $n_\gamma = 1,58343$ bei 14,8°. — $n_D^{20} = 1,5526$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{10}O' \overline{F}_4$	40,91	41,22	1,01	1,61
Gef. $\left\{ \begin{array}{l} \text{I} \\ \text{IIa} \\ \text{IIb} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 41,07 \\ 41,39 \\ 41,44 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 41,43 \\ 41,72 \\ 41,77 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,27 \\ 1,27 \\ 1,27 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,09 \\ 2,10 \\ 2,08 \end{array} \right.$
EM (Mittel aus II a u. II b)	+ 0,51	+ 0,53	+ 0,26	+ 0,48
EΣ (" " " ")	+ 0,38	+ 0,40	+ 26%	+ 30%

Methyläther des 1'-Methyl-2-oxystyrols, 148,10

Wurde aus dem Phenol in der üblichen Weise mit Dimethylsulfat dargestellt.

Farbloses Öl, das unter 11 mm Druck bei 85,2° siedet. Unter gewöhnlichem Druck liegt der Siedepunkt nach Béhal und Tiffeneau¹⁾ bei 198—199°.

$d_4^{14,25} = 0,9887$; daraus $d_4^{14,85} = 0,9882$. — $d_4^{20} = 0,984$. —
 $n_\alpha = 1,53074$, $n_D = 1,53575$, $n_\beta = 1,55005$, $n_\gamma = 1,56252$
 bei 14,85°. — $n_D^{20} = 1,5335$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{12}O' \overline{F}_4$	45,62	45,95	1,09	1,73
Gef.	46,35	46,71	1,40	2,29
EM	+ 0,73	+ 0,76	+ 0,31	+ 0,54
EΣ	+ 0,49	+ 0,51	+ 28%	+ 31%

Aus den Beobachtungen der genannten Autoren berechnet sich: $d_4^{20} = 0,982$, $n_D^{20} = 1,5311$, $M_D = 46,67$, $E\Sigma_D = + 0,49$.

Dieser Körper ist zuerst von Fries und Fickewirth²⁾ durch Erhitzen der entsprechenden Dimethylo-cumarsäure gewonnen worden. Später stellte Guillaumin³⁾ die Verbindung dar, indem er zunächst p-Kresotinsäuremethylester durch Magnesiumjodmethyl in Dimethyl-

¹⁾ a. a. O., S. 316.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 372 (1908); diese *Annalen* **379**, 95, Anm. (1911)

³⁾ Bull. soc. chim. [4] **7**, 379ff. (1910).

p-kresylcarbinol verwandelte und aus diesem dann durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Wasser abspaltete.

Wir haben Präparate nach beiden Methoden hergestellt, nur die Umwandlung des Carbinols in das Styrol durch einfache Destillation bewirkt.

I. Aus p-Kresotinsäureester. — Siedep.₁₈ = 103—104°. — $d_4^{18,8} = 1,0078$; daraus $d_4^{18,4} = 1,0082$. — $d_4^{20} = 1,007$; Guillaumin: 1,012.¹⁾ — $n_a = 1,54373$, $n_D = 1,54939$, $n_\beta = 1,56360$, $n_\gamma = 1,57649$ bei 18,4°. — $n_D^{20} = 1,5487$; G.: 1,5478.¹⁾

II. Aus Dimethyl-o-cumarsäure. — Siedep.₃₀ = 119—120°. — $d_4^{18,5} = 1,0131$; daraus $d_4^{18,2} = 1,0134$. — $d_4^{20} = 1,012$. — $n_a = 1,54635$, $n_D = 1,55216$, $n_\beta = 1,56638$, $n_\gamma = 1,57902$ bei 18,2°. — $n_D^{20} = 1,5514$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{10}H_{12}O'F_4$	45,50	45,84	1,08	1,73
Gef. { I	46,35	46,75	1,40	2,29
{ II	46,30	46,71	1,40	2,27
EM (Mittel)	+ 0,83	+ 0,89	+ 0,32	+ 0,55
EΣ „	+ 0,56	+ 0,60	+ 30%	+ 32%

Methyläther des 1',5-Dimethyl-2-oxystyrols, 162,11.

Auch diese Substanz hat bereits Guillaumin²⁾ dargestellt, und zwar auf ähnliche Weise wie das freie Phenol. Unser Präparat wurde durch Methylierung der Oxyverbindung mit Dimethylsulfat gewonnen.

Siedep.₁₇ = 104,8—105,0°; G.: Siedep.₁₃ = 105—107°. — $d_4^{17,6} = 0,9661$. — $d_4^{20} = 0,964$; G.: 0,963. — $n_a = 1,52567$, $n_D = 1,53083$, $n_\beta = 1,54450$, $n_\gamma = 1,55686$ bei 17,6°. — $n_D^{20} = 1,5298$; G.: 1,5296.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{11}H_{14}O'F_4$	50,22	50,57	1,16	1,85
Gef.	51,48	51,90	1,53	2,52
EM	+ 1,26	+ 1,33	+ 0,37	+ 0,67
EΣ	+ 0,78	+ 0,82	+ 32%	+ 36%

¹⁾ Aus den Originaldaten berechnet.

²⁾ Bull. soc. chim. [4] 7, 338 (1910).

Aus den Beobachtungen von Guillaumin berechnet sich $M_D = 51,92$ und $E_{\Sigma_D} = + 0,83$.

Zu einer absolut-ätherischen Lösung von Magnesium-jodmethyl, die aus 24 g Magnesium und 150 g Jodmethyl bereitet worden war, ließ man 46 g m-Oxybenzoesäure-ester, gleichfalls in ätherischer Lösung, zutropfen. Es fand eine lebhaftete Umsetzung statt, die von Zeit zu Zeit durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser gemäßiget wurde. Das schwer lösliche Kondensationsprodukt begann sich schon frühzeitig abzuscheiden, und man mußte durch heftiges Schütteln dafür sorgen, daß der immer dicker werdende Brei gleichförmig verteilt wurde. Zum Schluß erwärmte man das Gemisch noch 2 Stunden auf dem Wasserbade, zersetzte nach dem Erkalten das zu einer festen Masse erstarrte Reaktionsprodukt mit Eis und verdünnter Schwefelsäure, zog die wäßrige Schicht wiederholt mit Äther aus, entfernte etwas frei gewordenes Jod mit Natriumthiosulfat und destillierte schließlich den Äther ab. Den halbfesten Rückstand kochte man 2 Stunden mit 20prozentiger alkoholischer Kalilauge, um etwa noch vorhandenen Ester zu verseifen, dampfte die Lösung ein und fällte nach dem Verdünnen mit Wasser das Phenol durch Einleiten von Kohlendioxyd aus. Die Ausbeute betrug etwa 35 g.

Der Körper läßt sich am vorteilhaftesten aus heißem Wasser umkrystallisieren, aus dem er sich in diamantglänzenden kleinen Prismen vom Schmelzp. $105-106^{\circ}$ abscheidet. Auch heißes Benzol ist ein gutes Krystallisationsmittel. In Alkohol und Äther ist die Verbindung sehr leicht löslich, in kaltem Wasser mäßig. Mit Eisenchlorid färbt sich die wäßrige Lösung des Körpers blau.

0,1650 g gaben 0,4312 CO₂ und 0,1141 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₂ O ₂	Gef.
C	71,0	71,3
H	7,9	7,7 ¹⁾

Das *Acetat* dieses Phenols wurde durch 10stündiges Kochen des Phenolalkohols mit der 2¹/₂fachen Menge Essigsäureanhydrid erhalten. Man destillierte die entstandene Essigsäure und das überschüssige Anhydrid im Vakuum ab und rektifizierte den Rückstand gleichfalls unter vermindertem Druck.

Das *Acetat* ist ein farbloses Öl, das unter 12 mm Druck bei 124° siedet.

0,1533 g gaben 0,4242 CO₂ und 0,0969 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₂ O ₂	Gef.
C	75,0	75,5
H	6,9	7,1

licher Weise aus *m*-Oxybenzaldehyd (1 Mol.-Gew.), Jodmethyl bzw. Bromäthyl (2¹/₂ Mol.-Gew.) und Magnesium (2¹/₂ At.-Gew.) dargestellt. Nach der Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis und Schwefelsäure schüttelte man die ätherische Schicht mehrfach mit kleinen Mengen Natriumbisulfatlösung durch, um etwa unveränderten Aldehyd zu entfernen. Nach dem Verdampfen des Äthers blieben die Carbinole als krystallinische Massen zurück, die aus heißem Wasser oder Benzol leicht umkrystallisiert werden konnten.

Das Äthylderivat krystallisiert aus heißem Wasser in kurzen, derben, glasglänzenden Prismen; aus Benzol in feinen, sternförmig verwachsenen Nadeln. Es wird von Wasser schon in der Kälte ziemlich leicht aufgenommen, sehr leicht von Alkohol und Äther, schwerer von kaltem Benzol. Durch Eisenchlorid wird die wäßrige Lösung blauviolett gefärbt. Der Körper schmilzt bei 107°, siedet

Zur optischen Untersuchung dienten zwei Präparate verschiedener Darstellungen.

I. $d_4^{13,35} = 1,0619$; daraus $d_4^{14,1} = 1,0612$. — $d_4^{20} = 1,056$. — $n_\alpha = 1,52765$, $n_D = 1,53252$, $n_\beta = 1,54651$, $n_\gamma = 1,55872$ bei $14,1^\circ$. — $n_D^{20} = 1,5299$.

II. $d_4^{14,0} = 1,0603$; daraus $d_4^{13,8} = 1,0605$. — $d_4^{20} = 1,055$. — $n_\alpha = 1,52739$, $n_D = 1,53227$, $n_\beta = 1,54627$, $n_\gamma = 1,55830$ bei $13,8^\circ$. — $n_D^{20} = 1,5295$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}O \cdot O''F_4$ (176,10)		50,22	50,58	1,17	1,87
Gef.	I.	51,07	51,46	1,52	2,49
	II.	51,08	51,48	1,52	2,48
EM (Mittel)		+ 0,86	+ 0,89	+ 0,35	+ 0,62
EΣ „		+ 0,48	+ 0,51	+ 30 %	+ 33 %

Durch Erwärmen mit alkoholischer Lauge auf dem Wasserbade wurde die Acetylverbindung ziemlich langsam verseift. Das durch Ansäuern in Freiheit gesetzte Phenol wurde in ätherischer Lösung über Natriumsulfat getrocknet und dann im Vakuum rektifiziert.

Das *1'-Methyl-3-oxystyrol* ist ein schwerflüssiges, farbloses Öl, das unter 11 mm Druck bei 119° siedet. In mäßig starker Natronlauge löst es sich klar auf; beim Verdünnen mit Wasser wird es z. T. wieder abgeschieden.

0,1528 g gaben 0,4475 CO_2 und 0,1035 H_2O .

	Ber. für $C_9H_{10}O$	Gef.
C	80,5	79,9
H	7,5	7,6

unter 13 mm Druck bei 177° und läßt sich in kleineren Mengen auch unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung destillieren.

0,1635 g gaben 0,4286 CO_2 und 0,1168 H_2O .

	Ber. für $C_9H_{12}O_2$	Gef.
C	71,0	71,5
H	8,0	8,0

Die *Methylverbindung* ähnelt in der Art des Krystallisierens, den Löslichkeitsverhältnissen und der Färbung mit Eisenchlorid ganz dem Homologen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 118° .

0,1648 g gaben 0,4213 CO_2 und 0,1085 H_2O .

	Ber. für $C_8H_{10}O_2$	Gef.
C	69,5	69,7
H	7,3	7,4

Ein Präparat wurde einmal unmittelbar nach der Darstellung (Ia), dann nach 70stündigem Stehen (Ib) und schließlich nach erneuter Destillation (Ic) untersucht. Die physikalischen Konstanten der drei Proben wichen nur unbedeutend voneinander ab, woraus folgt, daß sich der Körper nur langsam polymerisiert und oxydiert.

Ia. $d_4^{13,3} = 1,0473$; daraus $d_4^{13,0} = 1,0476$. — $d_4^{20} = 1,041$. — $n_a = 1,56721$, $n_D = 1,57337$, $n_\beta = 1,59064$, $n_\gamma = 1,60612$ bei $13,0^\circ$. — $n_D^{20} = 1,5702$.

Ib. $d_4^{11,5} = 1,0504$; daraus $d_4^{12,0} = 1,0499$. — $d_4^{20} = 1,043$. — $n_a = 1,56770$, $n_D = 1,57385$, $n_\beta = 1,59103$, $n_\gamma = 1,60646$ bei $12,0^\circ$. — $n_D^{20} = 1,5702$.

Ic. $d_4^{11,35} = 1,0495$; daraus $d_4^{11,05} = 1,0490$. — $d_4^{20} = 1,042$. — $n_a = 1,56879$, $n_D = 1,57495$, $n_\beta = 1,59227$, $n_\gamma = 1,60790$ bei $11,95^\circ$. — $n_D^{20} = 1,5713$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_9H_{10}O^{\overline{F}}_4$	40,91	41,22	1,01	1,61
Gef. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ia} \\ \text{Ib} \\ \text{Ic} \end{array} \right.$	41,82	42,20	1,41	2,33
	41,76	42,12	1,40	2,31
	41,86	42,23	1,41	2,33
EM (Mittel von Ia u. Ic)	+ 0,93	+ 1,00	+ 0,40	+ 0,72
EΣ(„ „ Ia „ Ic)	+ 0,69	+ 0,75	+ 40 ⁰ / ₁₀	+ 46 ⁰ / ₁₀

Um dieses ölige Phenol durch ein festes Derivat zu charakterisieren, kondensierte man es mit Chloressigsäure. Man erhitzte eine Lösung äquimolekularer Mengen beider Substanzen in Natronlauge so lange, bis eine Probe beim Ansäuern einen rasch erstarrenden Niederschlag fallen ließ. Das Rohprodukt wurde zweimal aus Petroläther und dann noch einmal aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert.

Die 3-(1'-Methylstyr)-oxyessigsäure (3-Isopropenylphenoxyessigsäure) krystallisiert in flachen, glänzenden Nadelchen, schmilzt bei 98° und ist im allgemeinen leicht löslich.

38,02 mg gaben 96,75 mg CO_2 und 23,3 mg H_2O .

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$	Gef.
C	68,7	68,6
H	6,3	6,9

Methyläther des 1'-Methyl-3-oxystyrols, 148,10.

Wurde aus dem freien Phenol mit Natriummethylat und Jodmethyl dargestellt und in üblicher Weise gereinigt. Namentlich schüttelte man die ätherische Lösung des Rohprodukts mehrfach mit starker Lauge durch, bis beim Ansäuern des letzten alkalischen Auszuges nicht mehr die geringste Trübung auftrat.

Der Methyläther, ein farbloses Öl vom Siedep. 99° unter 12 mm Druck, wurde einmal nach der Darstellung (Ia) und ein zweites Mal nach erneuter Rektifikation (Ib) untersucht.

Ia. $d_4^{11,8} = 0,9985$. — $d_4^{20} = 0,991$. — $n_a = 1,54020$, $n_D = 1,54574$, $n_\beta = 1,56124$, $n_\gamma = 1,57504$ bei $11,8^{\circ}$. — $n_D^{20} = 1,5420$.

Ib. $d_4^{11,6} = 0,9981$, daraus $d_4^{11,75} = 0,9980$. — $d_4^{20} = 0,990$. — $n_a = 1,54059$, $n_D = 1,54606$, $n_\beta = 1,56178$, $n_\gamma = 1,57560$ bei $11,75^{\circ}$. — $n_D^{20} = 1,5424$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{10}H_{12}O^{\pm}_4$	45,62	45,95	1,09	1,73
Gef. { Ia	46,55	46,96	1,50	2,47
Ib	46,60	46,99	1,51	2,48
E M (Mittel)	+ 0,96	+ 1,02	+ 0,42	+ 0,75
E Σ („)	+ 0,64	+ 0,69	+ 39 %	+ 43 %

Béhal und Tiffeneau¹⁾, die den Körper aus dem Methyläther des m-Oxybenzoesäuremethylesters durch Einwirkung von 3 Mol.-Gew. Magnesiumjodmethyl darstellten, fanden Siedep.₇₇₀ = $216-217^{\circ}$, $d_4^{21} = 0,9878$ und $n_D^{21} = 1,5417$. Daraus berechnet sich: $d_4^{20} = 0,987$, $n_D^{20} = 1,541$, $M_D = 47,26$, $E\Sigma_D = + 0,88$.

¹⁾ Bull. soc. chim. [4] 3, 317 ff. (1908).