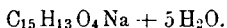


H<sub>2</sub>O-Bestimmung (Trocknen bei 105°) und Na-Bestimmung.

I. 0.1528 g Sbst.: 0.0371 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.2824 g Sbst.: 0.0688 g H<sub>2</sub>O. —  
 III. 0.1628 g Sbst.: 0.0308 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — IV. 0.2044 g Sbst.: 0.0392 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
 V. 0.2534 g Sbst.: 0.0618 g H<sub>2</sub>O und 0.0186 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Ber. H<sub>2</sub>O 24.32,

Na 6.22.

Gef. » I. 24.28, II. 24.36, V. 24.38, » III. 6.10, IV. 6.22, V. 6.22.

Die weitere Untersuchung der Säure wird vorbehalten.

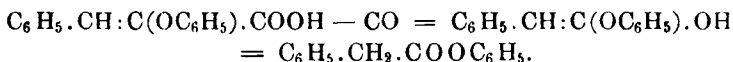
Rostock, im April 1905.

### 338. R. Stoermer und Th. Biesenbach: Kohlensäure- und Kohlenoxyd-Spaltung der α-Phenoxy-zimmtsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 9. Mai 1905.)

Das bei vorsichtiger Destillation der α-Phenoxyzimmtsäure entstehende ω-Phenoxystyrol ist bereits ganz kurz von R. Stoermer und O. Kippe<sup>1)</sup> beschrieben worden. Wir haben diesen Körper, der zugleich ein Phenoläther und ein Styrol ist, noch etwas genauer untersucht und ihn und sein Homologes, das ω-p-Kresoxystyrol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>, in etwas grösseren Mengen dargestellt. Dabei haben wir, zuerst bei letzterer Verbindung, dann auch bei der ersteren. Beobachtungen gemacht, die bisher bei Zimmtsäuren von diesem Typus noch nicht wahrgenommen sind, nämlich, dass in nicht unbeträchtlicher Menge neben Kohlensäure auch Kohlenoxyd abgespalten wird. Die dabei entstehenden Verbindungen lagern sich um:



Die entstehenden Ester der Phenylelessigsäure lassen sich nun nicht von den daneben entstandenen Styrolen trennen, da ihre Siedepunkte mit denen der Phenoxystyrole fast genau zusammenfallen; indessen lässt sich aus der Menge des abgespaltenen Kohlendioxyds die Menge des Esters berechnen, und diese stimmt, an den Verseifungsproducten gemessen, mit der des Kohlenoxyds fast genau überein.

Bei der Kresoxyzimmtsäure führt die Kohlenoxydspaltung zu theilweise anderen Producten; auch hier lässt sich zwar die Bildung eines Esters der Phenylelessigsäure nachweisen, daneben wird aber ein krystallisirter, sich aus dem Kresoxystyrol ausscheidender, damit iso-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 4010 Anm. [1903].

merer Körper beobachtet, der weder ein Ester noch ein damit isomeres Keton ist, sondern möglicher Weise eine Glycidverbindung darstellt:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ . Diese Substanz, deren em-

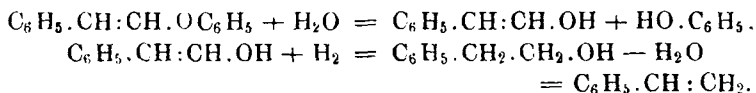
pirische Zusammensetzung feststeht, konnte indessen aus Mangel an Material noch nicht genauer untersucht werden.

Der Grund der Kohlenoxydspaltung der Phenoxyzimmtsäuren wird jedenfalls auch hier, wie bei den in den letzten Jahren von verschiedenen Autoren beobachteten Kohlenoxydspaltungen, in der Häufung negativer Gruppen zu suchen sein, und es soll in dieser Richtung eine Reihe weiterer  $\alpha$ -substituierter Zimmtsäuren untersucht werden.

Das bei der Kohlensäurespaltung und in beträchtlich grösserer Menge erhältliche Phenoxystryl wurde in erster Linie auf sein Verhalten gegen alkoholisches Kali bei hoher Temperatur unter Druck geprüft, weil hier das ihm in seinem Bau ähnliche Cumaron, mit dem es die Natur als Phenoläther und Styryl theilt, zu so interessanten Ergebnissen geführt hatte.

Nach den Untersuchungen von Stoermer und Kahlert<sup>1)</sup> entstehen aus dem Cumaron durch die theils aufspaltende, theils reducirende Wirkung des alkoholischen Kalis *o*-Oxyphenyl-äthylalkohol, *o*-Oxyphenyl-essigsäure, *o*-Oxystryl, *o*-Aethylphenol und Hydrocumaron, neben anderen, hier unwesentlicheren Producten. Wir durften daher erwarten, dass aus dem durch die primäre Spaltung neben Phenol entstandenen Phenylacetaldehyd dessen Umwandlungsproducte Phenyl-äthylalkohol und Phenylessigsäure auffindbar sein würden, wenn der Phenylacetaldehyd sich nicht etwa anders verhielt als der bei der Cumaronspaltung als Zwischenproduct anzunehmende *o*-Oxyphenylacetaldehyd. Es konnten indessen weder der gesuchte Alkohol noch die Säure auch nur in Spuren aufgefunden werden.

Eine weitere Annahme war die, dass durch die reducirende Wirkung des alkoholischen Kalis der Phenylacetaldehyd zu dem zugehörigen Alkohol reducirt und dieser, wie auch sonst manche Alkohole, durch alkoholisches Kali unter Wasserverlust in Styryl übergeführt worden sei:



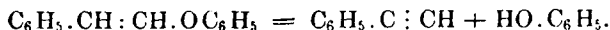
Styryl war in der That leicht nachweisbar; und wir haben aus diesem Grunde reinen Phenylacetaldehyd<sup>2)</sup> mit alkoholischem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1806 [1901]; 35, 1630 [1902].

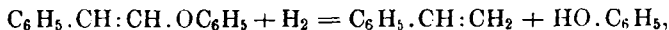
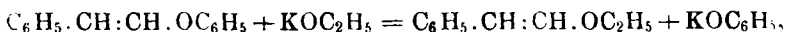
<sup>2)</sup> Wir verdanken den Aldehyd der Freigebigkeit der Firma Schimmel & Co., der wir auch an dieser Stelle dafür verbindlichst danken.

Kali unter Druck erhitzt, wenn auch von vornherein die Annahme sehr unwahrscheinlich war, dabei Styrol zu erhalten. Wir sind denn auch dabei zu ganz anderen Ergebnissen gelangt, die weiter unten kurz dargelegt werden sollen.

Unter den Producten der Reaction wurde auch auf Phenylacetylen gefahndet, das durch eine einfache Spaltung des Phenoxystyrols hätte entstehen können:



Wenn auch Phenol stets der entalkylirenden Wirkung des alkoholischen Kalis<sup>1)</sup> gemäss gefunden wurde, so liess sich doch das Phenylacetylen nie ermitteln. Der Schlüssel zum Verständniss der Reaction wurde erst gefunden durch die Erinnerung an die Arbeiten Nef's<sup>2)</sup>, wonach sich Alkohol an Phenylacetylen bei Gegenwart von überschüssigem Kali anlagert und Phenyl-vinyl-äther entsteht. Diese Verbindung bildet in der That das Hauptproduct der Reaction. Ob nun aber wirklich intermediär das Acetylen entsteht, oder ob die Reaction im wesentlichen nicht durch die einfacheren Gleichungen wiederzugeben ist:



muss dahingestellt bleiben; es erscheint uns dies um so wahrscheinlicher, als wir sogar unter Bedingungen den Vinyläther erhalten haben, unter denen das Kali, das nach Nef zur Reaction nöthig ist, vollständig an Phenol gebunden war, und weil, wie erwähnt, wir nie auch nur eine Spur des Acetylens selbst gefunden haben.

Auch auf Grund neuerer, noch nicht veröffentlichter Arbeiten über die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf die Monophenyläther von Glykolen, bei denen die Bildung eines Acetylens ausgeschlossen erscheint, gewinnt die einfachere obige Annahme an Wahrscheinlichkeit.

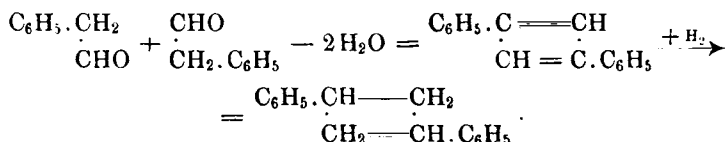
Unterwirft man das Phenoxystyrol der Einwirkung verdünnter Säuren, so entsteht, wenn auch langsamer und in schlechterer Ausbeute als bei der Aethoxyverbindung, Phenylacetaldehyd. Nascirender Wasserstoff spaltet sofort in Phenol und Aethylbenzol, ohne dass wir Phenoxyäthylbenzol intermediär erhalten konnten. Brom liefert ein unbeständiges Additionsproduct, das leicht in ein beständiges, noch nicht genauer untersuchtes Phenoxybromstyrol übergeht.

Die oben kurz angedeutete Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenylacetaldehyd führte, ausser zu zwei Verbindungen von saurem Charakter, die wir aus Mangel an Material noch nicht aufklären konnten, zu zwei Kohlenwasserstoffen, deren einer das bekannte sym-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1812 [1901].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 308, 270 [1899].

metrische Triphenyl-benzol ist, während der andere höchst wahrscheinlich Diphenyl-tetramethylen darstellt. Aus Phenylacetaldehyd entsteht also durch alkalische Condensationsmittel zum Theil dasselbe Benzolderivat, das aus dem isomeren Acetophenon durch saure gebildet wird.

Die Bildung des Diphenyltetramethylens wäre wohl so zu erklären, dass zuerst durch Austritt von Wasser Diphenylcyclobuten und dann durch darauf folgende Reduction Diphenyltetramethylen sich bildet:



Eigenschaften, Analyse und Molekulargewichtsbestimmungen sprechen für die Richtigkeit dieser Annahme.

#### Zersetzung der Phenoxy-zimmtsäure in der Hitze.

Die Zersetzung der Phenoxyzimmtsäure haben wir meist so vorgenommen, dass wir etwa 15 g davon im Fractionirkolben im Luftbade auf 260° erhitzen, bis nach etwa einer Stunde keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Neben Wasserdampf und Kohlensäure entweicht Kohlenoxyd, was man schon an der Reaction auf Palladiumchlorür erkennt. Um ganz sicher zu gehen, haben wir dann das entweichende Gas über Kalilauge aufgefangen, uns von der Brennbarkeit überzeugt und das Gas mit aller Schärfe durch die spectralanalytische Untersuchung von damit geschütteltem Blut identificirt.

Um ungefähr einen Anhalt für die entwickelte Menge zu bekommen und einen Schluss auf den Procentsatz des entstandenen Zersetzungsproductes machen zu können, haben wir vier Mal je 5 g Säure im Kohlensäurestrom erhitzt und das entweichende Gas im Azotometer über Kalilauge aufgefangen. Im Mittel werden hierbei je 65.6 ccm Kohlenoxyd erhalten, was einer Gesamtmenge von ca. 262.4 ccm Kohlenoxyd und 2.47 g Phenylelessigsäurephenylester entspricht. Die Säure zerfällt also beim Erhitzen zu 13–14 pCt. in den Ester. Diese 2.47 g müssen bei der Verseifung 1.5 g Phenylelessigsäure und 1.2 g Phenol liefern. Gefunden haben wir bei wiederholten Versuchen durchschnittlich 1.3 g Säure und 1.5 g Phenol. Die etwas grössere Menge an letzterem Product liesse sich vielleicht durch eine geringe anderweitige Zersetzung erklären. Uebrigens sind die beiden Substanzen zum Theil als solche im Reactionsproduct vorhanden, da schon verdünnte Natronlauge beim Schütteln beide aufnimmt. Es ist dies wahrscheinlich auf das bei der Zersetzung der Phenoxyzimmtsäure auftretende Wasser zurückzuführen, das einen Theil des Esters verseift, während der grössere Antheil dem Phenoxystryl beigemengt bleibt.

Den Nachweis des Phenols und der Phenyl-essigsäure haben wir daher so geführt, dass wir nach dem Waschen des Rohproducts mit verdünnter Natronlauge das Oel mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler kochten, nach dem Verdünnen mit Wasser ausätherten und nun in der alkalischen Lösung erst durch Kohlensäure das Phenol und dann durch Salzsäure die Phenylessigsäure in Freiheit setzten. Das Phenol wurde durch den Siedepunkt und den Schmelzpunkt des Benzoats 68–69° identificirt, die Phenylessigsäure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroläther rein erhalten, worin sie leichter löslich ist, als eine geringe Menge noch beigemengter Phenoxyzimmtsäure. Der Schmelzpunkt lag bei 76–76.5°.

0.1174 g Subst.: 0.3034 g CO<sub>2</sub>, 0.0622 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.6, H 5.9.

Gef. » 70.5, » 5.9.

Bei der Gelegenheit haben wir auch synthetisch aus Phenylessigsäurechlorid und Phenol nach Schotten-Baumann den Phenylessigsäure-phenylester bereitet und ihn in Form von schönen, weissen, bei 42° schmelzenden Nadeln erhalten (aus verdünntem Alkohol).

0.130 g Subst.: 0.3771 g CO<sub>2</sub>, 0.0692 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.2, H 5.7.

Gef. » 79.1, » 5.9.

Der Ester siedete bei 158° (F. i. D.) unter einem Druck von 7 mm, der Siedepunkt ist fast genau derselbe wie der des Phenoxystyrols. Er löst sich auch in Phenoxystyrol sehr leicht auf und ist selbst durch längeres Abkühlen auf –20° daraus nicht wieder zur Abscheidung zu bringen.

#### Phenoxy-styrol und alkoholisches Kali.

Den von Stoermer und Kippe<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften des Phenoxystyrols ist hinzuzufügen, dass die Substanz völlig farblos bleibt, wenn sie nach der obigen Darstellung aus der Phenoxyzimmtsäure mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler einige Zeit gekocht wird, um den beigemengten Ester zu entfernen. Der Siedepunkt wurde bei 7 mm Druck zu 157–158° gefunden.

Wir haben nun beim Studium der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenoxystyrol unter Druck bei verschiedenen hohen Temperaturen stets qualitativ die gleichen, aber quantitativ recht verschiedene Ergebnisse gehabt. Das gesammte Phenol wurde erst bei höherer Temperatur (etwa bei 200°) quantitativ abgespalten und stets in der alkalischen Lösung bestimmt, worin sich niemals Phenylessigsäure nachweisen liess. Bei niederer Temperatur besteht der alkali-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 4010 Anm. [1903].

unlösliche Antheil aus sehr wenig Vorlauf (Styrol) vom Sdp. 130—150°; das zwischen 190° und 240° Uebergehende ist im wesentlichen Phenylvinyläther, und endlich folgt bei ca. 300° unverändertes Phenoxystyrol. Je höher die Versuchstemperatur gewählt wird, um so mehr vergrössert sich die Styrolfraction, und das Phenoxystyrol verschwindet. An seiner Stelle tritt eine nicht unbeträchtliche Menge von polymerem, glasigem Metastyrol auf, das durch Destillation bei sehr hoher Temperatur leicht in monomeres Styrol zu verwandeln war. Die Mittelfraction wurde bei höherer Temperatur auch immer kleiner; sie enthielt niemals den sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Phenylisocyanat vereinigenden Phenyläthylalkohol<sup>1)</sup>, dessen Siedepunkt (219°)<sup>2)</sup> stets auch glatt überschritten wurde.

Bei allen diesen Versuchen wurden stets 10 g Phenoxystyrol mit 20 g gepulverten Aetzkali und 40 g Alkohol im kupfernen Autoclaven 24 Stunden lang erhitzt. Als wir mit der Menge des Kalis auf 1½ Mol. (4.2 g) herabgingen, wurden bei ca. 190° 8.5 g der Mittelfraction erhalten vom Sdp. 96—103° bei 10 mm Druck. es war also fast alles in Phenylvenyläther übergeführt worden.

Den Nachweis des Styrols haben wir, ausser durch den constanten Sdp. 144—145°, den charakteristischen Geruch und das Verhalten gegen Permanganat, noch besonders durch das sehr charakteristische Dibromid erbracht, das, nach Zincke<sup>3)</sup> dargestellt, die weissen Nadeln vom Schmp. 74—74.5° bildete. Dasselbe Dibromid entstand aus dem durch Destillation monomerisirten Metastyrol.

Der Nachweis des Phenyl-vinyl-äthers liess sich durch die Analyse nicht ganz scharf erbringen, da etwas zu wenig Kohlenstoff erhalten wurde.

0.1438 g Sbst.: 0.4203 g CO<sub>2</sub>, 0.1110 g H<sub>2</sub>O. — 0.1618 g Sbst.: 0.4713 g CO<sub>2</sub>, 0.121 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 81.1, H 8.1.  
Gef. » 79.7, 79.4, » 8.5, 8.4.

Sehr leicht gelang die Spaltung des Aethers mit verdünnter Schwefelsäure<sup>4)</sup> beim einstündigen Kochen am Rückflusskühler. Man schüttelte das Reactionsproduct mit Aether aus und den Aetherrückstand mit Bisulfit; die dabei gewonnene krystallinische Bisulfitverbindung wurde in wässriger Lösung mit Soda zersetzt und der ölig sich abscheidende Phenyl-acetaldehyd, der den bekannten angenehmen und charakteristischen Geruch besass, in das Semicarbazon<sup>5)</sup> vom Schmp.

<sup>1)</sup> H. Walbaum, diese Berichte 33, 2300 [1900].

<sup>2)</sup> v. Soden, diese Berichte 33, 1723 [1900].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 216, 288 [1882].

<sup>4)</sup> Nef, Ann. d. Chem. 308, 270 [1899].

<sup>5)</sup> K. Anwers, diese Berichte 36, 3911 [1903].

153° verwandelt. Dies wurde auch mit dem aus dem käuflichen Aldehyd dargestellten Semicarbazon identificirt.

Die Spaltung des Aethers tritt übrigens theilweise schon beim Erhitzen mit Wasser ein<sup>1)</sup>. Ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung werden beim Erwärmen bald reducirt. Fuchsin-schweflige Säure wird innerhalb einer Stunde geröthet. Schüttelt man den Aether mit Bisulfitlauge, so bilden sich nach einigen Stunden Krystalle der Bisulfitverbindung des Phenylacetaldehyds.

In ganz derselben Weise wie der Phenylvinyläther lässt sich auch das Phenoxystyrol, wenn auch mit viel geringerer Ausbeute an Aldehyd, durch Säuren verseifen. Nach zweistündigem Kochen von 5 g Phenoxystyrol mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) war der Phenylacetaldehyd deutlich an seinem charakteristischen Geruche zu erkennen; es liessen sich aber mit Hülfe der Bisulfitverbindung nur 0.7 g davon rein erhalten, während die Menge des abgespaltenen Phenols 2.1 g betrug, also quantitativ war. Wahrscheinlich unterliegt der Aldehyd anderweitigen Condensationen;  $\beta$ -Phenylnaphtalin, das sich ja sonst ziemlich leicht daraus bildet<sup>2)</sup>, haben wir hier nicht nachweisen können.

Einwirkung von Natrium und Alkohol auf Phenoxy-styrol.

Bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff aus Natrium und Alkohol wird das durch Reduction aus dem Phenoxystyrol sich so leicht bildende Styrol sofort zu Aethyl-benzol weiter reducirt. Aus 6 g haben wir mit 4 g Natrium und 100 Alkohol 2.1 g reines, bei 135° constant siedendes Aethylbenzol erhalten, das durch Ueberführung in sein Sulfamid nach Sempotowski<sup>3)</sup> (Schmp. 109°) identificirt wurde. Ein Theil des Phenoxystyrols ist aber noch anderweitig verändert worden, da die alkalische Lösung nur 1.8 g Phenol enthielt.

#### Phenoxy-styrol und Brom.

Ein Dibromid des Phenoxystyrols lässt sich erhalten, wenn man in wasserfreiem Aether bei niederer Temperatur arbeitet. 10 g der Phenoxyverbindung werden im gleichen Volumen wasserfreien Aethers gelöst, auf -15° abgekühlt und mit 8.2 Brom tropfenweise versetzt, wobei die Temperatur nicht über -5° steigen soll. Aus der Lösung scheiden sich allmählich weisse Krystalle ab, die abgesogen, mit Petroläther gewaschen und in Chloroform gelöst werden. Beim lang-

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 14, 1868 [1881].

<sup>2)</sup> Zincke, Ann. d. Chem. 216, 302 [1883]; 226, 47 [1884]; 240, 137 [1887].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 2663 [1889].

samen Verdunsten des Chloroforms in der Winterkälte schieden sich dabei Krystalle vom Schmp.  $91^{\circ}$  ab. Ausbeute 12 g.

0.2504 g Sbst.: 0.2616 g AgBr.

$C_{11}H_{12}OBr_2$ . Ber. Br 44.9. Gef. Br 44.7.

Beim Stehen auch im geschlossenen Gefäss zersetzt sich das Dibromid allmählich, wobei es sich gelb bis braunroth färbt. Erhitzt man es vorsichtig im Vacuum, so spaltet sich reichlich Bromwasserstoff ab, und das übergegangene braune Oel zeigt nach wiederholtem Destilliren den Sdp.  $156^{\circ}$  bei 10 mm Druck. Es erstarrt nach dem Reiben mit dem Glasstabe zu einer harten Krystallmasse, die aus verdünntem Alkohol in schönen, weissen Nadeln vom Schmp.  $60^{\circ}$  herauskommt.

0.1798 g Sbst.: 0.1232 g AgBr.

$C_{11}H_{11}OBr$ . Ber. Br 29.4. Gef. Br 29.2.

Vermuthlich ist die Constitution dieses Monobromides, die noch aufzuklären ist, eine analoge wie die des 1-Bromcumarons, das aus dem Cumarondibromid durch Destillation entsteht, also  $C_6H_5.CH:C(Br).OC_6H_5$ . Es musste dann durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf  $200^{\circ}$  quantitativ in Phenol und Phenylelessigsäure gespalten werden.

#### Anhang: Verhalten von Phenyl-acetaldehyd gegen alkoholisches Kali unter Druck.

Aus dem in der Einleitung angegebenen Grunde haben wir 10 g Phenylacetaldehyd mit 5 g gepulvertem Aetzkali und 30 g Alkohol 36 Stunden auf  $190^{\circ}$  im Autoclaven erhitzt. Die dabei sich abspielenden Vorgänge dürften sehr wahrscheinlich auch schon bei sehr viel niedrigerer Temperatur sich vollziehen, wohl auch durch Natriumäthylat: wir hatten indessen keine Veranlassung, diesen Versuch auszuführen. Der Autoclaveninhalt stellte eine gelbliche Flüssigkeit von bläulicher Fluorescenz dar, durchsetzt mit vielen grossen Krystallnadeln. Diese, für sich gesammelt und aus siedendem Aether umkrystallisirt, bildeten dann prachtvolle, weisse, rhombische Krystalle von grossem Lichtbrechungsvermögen mit dem Schmp.  $170-171^{\circ}$ . Ausbeute 2.3 g. Eigenschaften (schwer löslich in absolutem Alkohol, leicht in Benzol), Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben, dass hierin das symmetrische 1.3.5-Triphenyl-benzol (Schmp.  $169-170^{\circ}$ ) vorlag.

0.1384 g Sbst.: 0.466 g  $CO_2$ , 0.0727 g  $H_2O$ .

$(C_6H_5)_3$ . Ber. C 94.11, H 5.9.

Gef. » 93.97, » 6.0.

Das Molekulargewicht wurde durch Siedepunkterhöhung in Benzol nach Landsberger bestimmt.

0.5558 g Sbst. in 12.09 g Benzol gaben eine Erhöhung des Siedepunktes um  $0.39^{\circ}$ .

$C_{21}H_{18}$ . Mol.-Gew. Ber. 306. Gef. 318.

Das vom Triphenylbenzol befreite Filtrat wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Bei der Destillation des Aetherrückstandes war kein Styrol wahrzunehmen: die Hauptmenge siedete im Vacuum bei  $156-160^{\circ}$  (ca. 2 g) und ging bei wiederholter Destillation unter 8 mm Druck constant bei  $157-158^{\circ}$  über. Im Kolbenrückstand befand sich noch eine kleine Menge Triphenylbenzol. Das ölige, sehr stark lichtbrechende Destillat liess verdünnte Permanganatlösung in der Kälte unverändert, war also gesättigt.

0.1478 g Sbst.: 0.5012 g  $CO_2$ , 0.0969 g  $H_2O$ .

$(C_8H_8)_x$ . Ber. C 92.3, H 7.7.

Gef. » 92.5, » 7.3.

Die Molekulargewichtsbestimmung dieses Kohlenwasserstoffs wurde in alkoholischer Lösung durch Siedepunkterhöhung ausgeführt.

1.2556 g Sbst. gaben in 10.795 g absolutem Alkohol eine Erhöhung des Siedepunktes um  $0.625^{\circ}$ .

$C_{16}H_{16}$ . Mol.-Gew. Ber. 208. Gef. 218.

Danach liegt höchst wahrscheinlich das bisher unbekannte 1,3-Diphenyl tetramethylen vor. Weitere Untersuchungen dieses Kohlenwasserstoffs sollen folgen.

Die von den Kohlenwasserstoffen befreite alkalische Lösung gab beim Ansäuern mit Salzsäure eine in Soda klar lösliche Substanz, die bei der fractionirten Krystallisation aus verdünntem Alkohol sich in zwei sehr schön krystallisirende Körper von sauren Eigenschaften trennen liess, deren einer bei  $176^{\circ}$  schmolz, während der andere den Schmp.  $96^{\circ}$  zeigte. Die erhaltenen Mengen genügten zu einer weiteren Untersuchung nicht.

$\alpha$ -*p*-Kresoxy-zimmtsäure,  $C_6H_5.CH:C(O.C_6H_4.CH_3).COOH$ .

Die Methode der Darstellung dieser Säure war dieselbe wie die für die Phenoxyzimmtsäure geschilderte (vergl. die vorhergehende Abhandlung), nur modificirte sie sich in den Einzelheiten, weil die Löslichkeit der Natriumsalze der entstehenden Säuren eine andere war.

38.8 g reines *p*-kresoxyessigsäures Aethyl vom Sdp.  $273^{\circ}$  wurden mit 21.2 g frisch destillirtem Benzaldehyd gemischt und das Gemisch mit 4.6 g drahtförmigem Natrium versetzt. Lebhaftige Reaction, die durch eine Kältemischung gemässigt werden musste, trat auch hier merkwürdiger Weise erst ein, als wasserfreier Aether hinzugefügt wurde. Nach Beendigung der Reaction erstarrte die dunkelrothe Flüssigkeit zu einer breiigen, dicken Masse, die dann mit 12 g Eisessig und 35–40 ccm Wasser versetzt wurde. Nach längerem Schütteln schieden sich massenhaft Krystalle von kresoxyessig-

saurem Natrium<sup>1)</sup> aus, die scharf abgesogen wurden. Das Filtrat bestand aus einer rothen, ätherischen Schicht (A) und einer klaren, schwach gelb gefärbten, wässrigen Lösung. Diese letztere, mit Schwefelsäure angesäuert, gab an Aether nur sehr geringe Mengen der erwarteten  $\alpha$ -Kresoxy- $\beta$ -phenylhydracrylsäure,  $C_6H_5.CH(OH).CH(O.C_6H_4.CH_3).COOH$ , ab, die von beigemengter Kresoxyessigsäure durch ihre Leichtlöslichkeit in Wasser leicht zu trennen ist.

Die weitaus grössere Menge dieser Säure befindet sich in freier Form in der rothen Aetherlösung A, die zur Trennung der in ihr enthaltenen Producte mit verdünnter Sodalösung geschüttelt wird. Man erhält je nach der Verdünnung mit Wasser eine gelbe bis rothe, wässrige (B) und eine rothe, ätherische Lösung (A<sub>1</sub>). Die Lösung B giebt nach Ansäuern mit Schwefelsäure ein braunes Oel, dem durch Ausziehen mit heissem Wasser die Hydracrylsäure entzogen wird. Diese bildet nach mehrfachem Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser schöne, seidenartige Nadeln vom Schmp. 122°, ziemlich löslich in Wasser.

0.1628 g Sbst.: 0.4194 g CO<sub>2</sub>, 0.0892 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.6, H 5.9.

Gef. » 70.3, » 6.1.

Durch Erhitzen mit überschüssigem Acetanhydrid (8 Stunden im Oelbade auf 160°) geht sie, wenn auch nicht glatt, in die Kresoxyzimmtsäure über, was auch im Hinblick auf die Ausbeute an dieser Säure von Werth ist.

Die Lösung A<sub>1</sub> wurde im Vacuum destillirt und ergab einen Vorlauf bis 180°, der die aus dem Benzaldehyd entstehenden Nebenproducte neben *p*-Kresol und etwas Kresoxyessigester enthielt, ferner eine bei 200—240° unter 15 mm Druck siedende Hauptfraction, die bei wiederholter Destillation grossentheils krystallinisch erstarrte und den bei 71° schmelzenden, in Ligroin ziemlich wenig löslichen Kresoxy-zimmtsäureester lieferte.

0.1253 g Sbst.: 0.3510 g CO<sub>2</sub>, 0.0731 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.6, H 6.4.

Gef. » 76.4, » 6.5.

Diese so gewonnene Hauptfraction liefert bei der Verseifung mit alkoholischem Kali die  $\alpha$ -*p*-Kresoxy-zimmtsäure, die nach Ogliastro<sup>2)</sup> bei 159—160° schmilzt. Wir haben nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol stets den Schmp. 166° beobachtet. Die Säure ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol.

0.1488 g Sbst.: 0.4120 g CO<sub>2</sub>, 0.077 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.6, H 5.5.

Gef. » 75.5, » 5.8.

Der daraus dargestellte Aethylester siedet bei 15 mm Druck bei 221° und schmilzt gleichfalls bei 71°. Um bei der Synthese die Ausbeute an der Zimmtsäure zu steigern, empfiehlt es sich, den die Ily-

<sup>1)</sup> Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, Ref. 765 [1890].

dracrylsäure enthaltenden Antheil nach dem Kochen mit Acetanhydrid zu verestern und dann aus der Fraction 210—230° (bei 15 mm Druck) die Säure durch Verseifung zu gewinnen.

#### Kohlenoxyd- und Kohlensäure-Spaltung der Säure.

Erhitzt man Kresoxyzimmtsäure im Oelbade auf 260—270°, so spalten sich Kohlensäure und Kohlenoxyd in reichlicher Menge ab; Letzteres wurde in derselben Weise wie bei der Phenoxyzimmtsäure nachgewiesen. Nach ca. einstündigem Erhitzen wurde das Product mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, mit Aether aufgenommen und im Vacuum destillirt. Es wurde unter 15 mm Druck bei ca. 184° eine farblose Flüssigkeit erhalten, aus der nach mehrstündigem Stehen sich feine, weisse Nadeln ausschieden, die durch längere Abkühlung möglichst zur vollständigen Abscheidung gebracht wurden. Diese Nadeln vom Schmp. 62° stellten sich indessen nicht als der Phenylessigsäurekresylester heraus, der erwartet wurde, aber es liess sich dieser Körper, wenn auch in geringerer Menge als beim Phenoxystyrol, durch Behandeln mit alkoholischem Kali in Form seiner Verseifungsproducte, *p*-Kresol und Phenylessigsäure, nachweisen. Das hinterbleibende Oel, das bei starker Abkühlung erstarrt, ist gleichwohl noch nicht ganz reines *p*-Kresoxystyrol,  $C_6H_5.CH:CH(O.C_6H_4.CH_3)$ , sondern enthält wohl noch etwas der festen Verbindung.

0.3743 g Sbst.: 1.1570 g CO<sub>2</sub>, 0.2273 g H<sub>2</sub>O. — 0.2294 g Sbst.: 0.7116 g CO<sub>2</sub>, 0.1362 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 85.7, H 6.7.

Gef. » 84.3, 84.6, » 6.8, 6.6.

Permanganat sowie Bromwasser wurden sofort entfärbt.

Der feste Körper vom Schmp. 62° ist leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, schwieriger in Alkohol, schwer in Petroläther und Ligroin. Umkrystallisirt wurde er aus Alkohol. Bromwasser und Permanganat wirkten nicht ein. Die Analyse ergab die Formel C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>:

0.0804 g Sbst.: 0.2355 g CO<sub>2</sub>, 0.0467 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.7, H 6.2.

Gef. » 79.9, » 6.5.

Dieser Befund wurde durch die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Benzol bestätigt:

0.3244 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 13.0256 g Benzol um 0.3°.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. Mol.-Gew. 226. Gef. Mol.-Gew. 224.2.

Dass die Verbindung nicht Phenylessigsäurekresylester ist, geht daraus hervor, dass sie beim Erhitzen mit alkoholischem Kali sogar unter Druck auf 180° unverändert bleibt und quantitativ zurück er-

halten wird. Das damit isomere Keton  $C_6H_5.CO.CH_2.O.C_6H_4.CH_3$ , das bei  $65^0$  schmilzt<sup>1)</sup>, liefert, wie wir fanden, schon leicht in der Kälte ein Oxim, während wir aus unserer Verbindung selbst in der Wärme kein solches erhalten konnten. Ob darin ein Äthylenoxyd-abkömmling vorliegt:  $C_6H_5.\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}.O.C_6H_4.CH_3$ , müssen weitere

Untersuchungen ergeben; vorläufig reichte unser Material nicht aus.

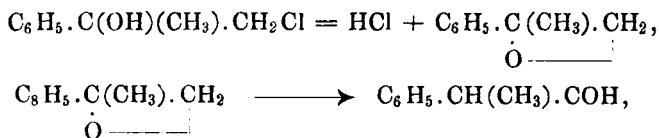
Rostock, im April 1905.

### 339. August Klages: Ueber Phenyl-methyl-äthylenoxyd und seine Umwandlung in Hydratropaaldehyd.

(Eingegangen am 10. Mai 1905.)

Behandelt man das Metho-(1<sup>1</sup>)-chlor-(1<sup>2</sup>)-äthylol-(1<sup>1</sup>)-benzol,  $C_6H_5.C(OH)(CH_2Cl).CH_3$ , das man am besten aus Chloraceton und Brombenzoldmagnesium nach der Vorschrift von Tiffeneau darstellt, mit Natriumalkoholat, so gelingt es, der Verbindung 1 Mol. Salzsäure zu entziehen. Es entsteht ein dünnflüssiges, intensiv riechendes Oel, das im Vacuum unzersetzt bei  $85-87^0$  unter 17 mm Druck siedet und die grösste Neigung zeigt, in Hydratropaaldehyd überzugehen. Die Umlagerung erfolgt unter Zischen und intensiver Wärmeentwicklung, wenn man das Oel mit 20-procentiger Schwefelsäure zusammenbringt. Schüttelt man es mit Bisulfitlösung, so wandelt es sich plötzlich unter Aufsieden in die Bisulfitverbindung des Hydratropaaldehyds um. Fuchsinschweflige Säure wirkt ebenfalls umlagernd, sodass beim gelindem Erwärmen mit dem Reagens die charakteristische Rothfärbung der Aldehyde auftritt.

Salzsaures Semicarbazid sowie Benzhydrazid wirken in neutraler oder schwach saurer Lösung nicht ein, während die mit Schwefelsäure behandelte Substanz sofort mit Benzhydrazid einen dicken Niederschlag liefert und mit Semicarbazidchlorhydrat auf Zusatz von essigsaurem Natrium das charakteristische Semicarbazon des Hydratropaaldehyds ausscheidet. Ich zögere daher nicht, die Substanz als Phenyl-methyläthylenoxyd anzusprechen:



<sup>1)</sup> Kunckell, diese Berichte 30, 577 [1897].