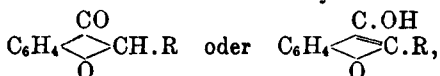


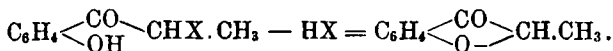
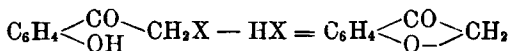
## 332. K. v. Auwers: Über 1.1.4-Trimethyl-cumaranon.

(Eingegangen am 13. Juli 1914.)

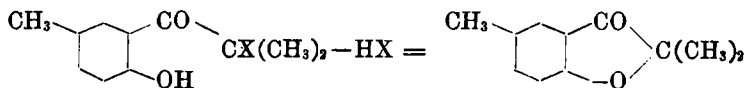
Bei dem weiteren Studium der 1-Alkyl-cumaranone<sup>1)</sup>,

stellte es sich als wünschenswert heraus, einen Vertreter der noch nicht bekannten 1.1-Dialkyl-cumaranone,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C(R).R'}$ , kennen zu lernen. Dabei wurde eine Reihe unerwarteter Beobachtungen gemacht, die der Untersuchung eine weitere Ausdehnung gaben, als ursprünglich beabsichtigt war. Im Folgenden soll zunächst nur über verschiedene Versuche zur Darstellung der in der Überschrift genannten Verbindung und über deren Eigenschaften berichtet werden.

Bekanntlich lassen sich die Cumaranone und ihre 1-Methyl-derivate im allgemeinen leicht durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den in  $\alpha$ -Stellung halogenierten *o*-Aceto- und *o*-Propio-Derivaten von Phenolen gewinnen:



Es war daher zu erwarten, daß sich das 1.1.4-Trimethyl-cumaranon ohne Schwierigkeit nach dem Schema:



darstellen lassen würde; ja, es war bei der bekannten Beweglichkeit tertiär gebundener Halogenatome sogar nicht unwahrscheinlich, daß die gewünschte Substanz schon bei der Kondensation von  $\alpha$ -Brom-isobutyrylbromid mit *p*-Kresol-methyläther unmittelbar als Haupt- oder wenigstens als Neben-Produkt entstehen würde.

Die Tatsachen widersprachen jedoch dieser Voraussicht in jeder Beziehung.

Erstens erwies sich das bei der Friedel-Craftsschen Synthese in glatter Reaktion entstandene Produkt als annähernd reines *o*-[ $\alpha$ -Brom-isobutyro]-*p*-kresol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \text{CBr(CH}_3)_2$  (I), das sich durch Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure leicht in

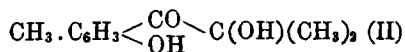
<sup>1)</sup> Auwers, A. 393, 338 [1912].

das *o*-Isobutyro-*p*-kresol<sup>1)</sup> umwandeln ließ. Nur bei einem einzigen Versuch wurde daneben in ganz geringer Menge Trimethylcumaranon erhalten. Schon daraus ging hervor, daß keine besondere Neigung zur Bildung des Cumaranon-Ringes vorhanden war.

Übrigens war auch die Bildung dieses bromhaltigen Ketons unerwartet, denn bei den analogen, mit Brom-acetylbromid und  $\alpha$ -Brompropionylbromid durchgeführten Reaktionen wird regelmäßig das Brom ganz oder zum allergrößten Teil durch Chlor verdrängt. Die *gem.*-Dimethylgruppe übt also in diesem Fall eine schützende Wirkung auf das Bromatom aus. Erkannt wurde die Tatsache, daß kein Chlor-, sondern ein Brom-Derivat vorlag, zuerst an dem optischen Verhalten der Verbindung, denn die gefundenen Werte der Mol-Refraktion und -Dispersion waren mit der Formel  $C_{11}H_{13}O'O''Cl\frac{1}{3}$  unvereinbar, entsprachen dagegen gut der Formel  $C_{11}H_{13}O'O''Br\frac{1}{3}$ , wenn man die spektrochemischen Gesetzmäßigkeiten berücksichtigte, die sich bei analog gebauten Körpern ergeben hatten. Näheres hierüber soll im Zusammenhang mit anderen Beobachtungen demnächst mitgeteilt werden. Dies gilt auch für die Spektrochemie der anderen, in dieser Arbeit behandelten Körper; ich gebe daher hier nur die beobachteten Konstanten und die daraus berechneten Werte, ohne deren Bedeutung weiter zu erörtern.

Auch bei höherer Temperatur ist das Bromisobutyro-*p*-kresol beständig, denn es läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren, obwohl die Siedetemperatur verhältnismäßig hoch ist (vergl. exper. Teil).

Von Laugen wird der Körper schon in der Kälte rasch verändert: das Brom wird herausgenommen, aber es findet dabei kein Ringschluß unter Abspaltung von Bromwasserstoff statt, sondern das Brom wird gegen Hydroxyl ausgetauscht. Das Reaktionsprodukt ist nämlich das *o*-[ $\alpha$ -Oxy-isobutyro]-*p*-kresol (II), eine gut krystalli-

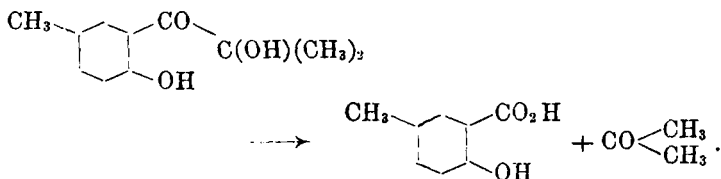


sierte, gelbliche Substanz vom Schmp. 55–56°. Auch diese Verbindung läßt sich unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren; unter 18 mm Druck siedet sie, ebenso wie das Bromid, aus dem sie entsteht, bei etwa 162°.

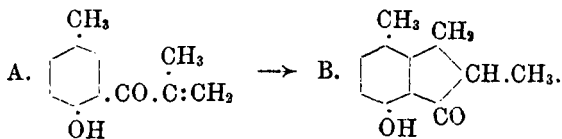
Daß der Körper ein Carbonyl, ein phenolisches und ein alkoholisches Hydroxyl enthält, wurde bewiesen durch die Bildung eines alkalilöslichen Semicarbazons — Schmp. 227–228° —, eines alkalionlöslichen Monomethyläthers — Schmp. 51–51.5° —

<sup>1)</sup> Diese Verbindung und ihre Derivate sollen später in anderem Zusammenhange beschrieben werden.

und eines Diacetats — Schmp. 57° —; aus dem Semicarbazon und dem Acetat konnte die ursprüngliche Substanz durch Hydrolyse leicht zurückgewonnen werden. Auch über die Lage des alkoholischen Hydroxyls kann kein Zweifel sein, denn bei vorsichtiger Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zerfällt die Verbindung in *p*-Kresotinsäure und Aceton:



Dieser Versuch wurde angestellt, weil bei der überraschenden Beständigkeit des Körpers eine Zeit lang mit der Möglichkeit gerechnet wurde, daß bei der Einwirkung des Alkalis auf das Bromid nicht einfach das Brom durch Hydroxyl ersetzt worden sei, sondern noch eine weitere Veränderung im Molekül stattgefunden habe. Denn während im allgemeinen tertiäre Alkohole von höherem Molekulargewicht sehr zur Wasserabspaltung neigen, ist diese Substanz nicht nur gegen Hitze, sondern auch gegen wasserentziehende Mittel aller Art sehr widerstandsfähig. Weder durch Kochen mit Ameisensäure oder Phosphortrichlorid oder 30-prozentiger Schwefelsäure<sup>1)</sup>, noch durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure im Rohr bis auf 170°, oder mit Kaliumbisulfat im offenen Gefäß bis auf 200° gelang es, Wasser aus der Verbindung abzuspalten. Es wurde vielmehr regelmäßig schließlich der Alkohol im wesentlichen unverändert zurückgewonnen. In anderen Fällen, so beim Erwärmen mit Phosphor-pentoxyd oder mit Chlorzink, entstanden zwar alkaliunlösliche Substanzen, aber sie stellten Produkte einer weitgehenden Zersetzung dar, denn sie reagierten nicht mit Semicarbazid, enthielten also weder das gesuchte Trimethyl-cumaranon, noch das Dimethyl-oxy-hydrindon B, das aus etwa zunächst gebildetem ungesättigtem Keton A hätte entstehen sein können:



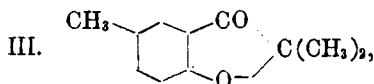
<sup>1)</sup> Auch das Semicarbazon des Körpers wird durch kochende Schwefelsäure glatt in das Keton zurückverwandelt, ohne daß daneben eine Abspaltung von Wasser stattfindet.

Bemerkt sei, daß das 1.1.4-Trimethyl-cumaranon in Gestalt seines Semicarbazons leicht zu isolieren ist; daß man es daher schwerlich übersehen haben würde, wenn es sich auch nur in geringer Menge bei einem der vielen Versuche gebildet hätte.

Da nach diesen Ergebnissen wenig Aussicht bestand, von jenem Ketophenolalkohol aus zum Trimethyl-cumaranon zu gelangen, wurde die Einwirkung basischer Substanzen verschiedener Art auf das Bromisobutyro-*p*-kresol genauer untersucht. Mit Soda oder Natriumacetat wurde wieder der Alkohol vom Schmp. 55—56° erhalten, dagegen wirkten verschiedene tertiäre organische Basen im gewünschten Sinn, denn als das Bromid beispielsweise mit Dimethylanilin gekocht wurde, entstand das 1.1.4-Trimethyl-cumaranon in ziemlich befriedigender Ausbeute. Noch glatter verlief die Reaktion bei Anwendung von Diäthylanilin, während Chinolin und Isochinolin, mit denen allerdings bisher nur flüchtige Vorversuche angestellt wurden, schmierige Produkte lieferten.

Gänzlich abweichend von den anderen, bisher geprüften Basen verhält sich das Pyridin. Wird das Bromid mit der 5-fachen Menge dieser Base etwa 5 Stunden gekocht, so läßt sich aus dem Reaktionsgemisch regelmäßig nur wenig Trimethyl-cumaranon gewinnen; das Hauptprodukt ist stets *p*-Kresotinsäure, die man in fast chemisch reinem Zustand erhält, wenn man die ätherische Lösung der Reaktionsprodukte mit Soda durchschüttelt und den Auszug dann ansäuert. Der Versuch ist mehrfach mit stets gleichem Erfolge angestellt worden, doch ist es bis jetzt noch nicht gelungen, ein Zwischenprodukt bei dieser Reaktion zu fassen. Eine Erklärung dafür, warum gerade das Pyridin diesen merkwürdigen Abbau bewirkt, und wie er sich abspielt, läßt sich daher noch nicht geben.

Das 1.1.4-Trimethyl-cumaranon (III) bildet in reinem Zu-



stand schneeweiße, glänzende Krystalle vom Schmp. 34—35°, die anscheinend unbegrenzt haltbar sind. Der Körper teilt aber mit manchen anderen Cumaranon-Derivaten die Neigung, flüssig zu bleiben. Selbst Präparate, die über das Semicarbazon gereinigt worden sind, ganz konstant sieden — Sdp.<sub>10</sub> = 137° — und keine Spur von Färbung zeigen, bleiben mitunter monatelang flüssig, wenn man kein Impfmateriel hat. Umgekehrt lassen sich aber auch Proben, die nur mäßig rein sind, durch Impfen sofort zum Erstarren bringen. Wie andere Cumaranon-Derivate besitzt die Substanz einen süßlichen Ge-

ruch. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit leuchtend gelber Farbe.

Der Körper gibt die üblichen Ketonreaktionen; sein Oxim schmilzt bei 128–129° und ist in wäßrigen Laugen leicht löslich. Das schwer lösliche, gut krystallisierende Semicarbazon schmilzt bei 232° und ist unlöslich in Alkalien; zur Reinigung des Cumaranons und zum Nachweis kleiner Mengen ist es besonders geeignet.

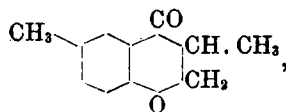
Von kaltem, wäßrigem oder alkoholischem Alkali wird das Trimethyl-cumaranon gar nicht oder sehr wenig angegriffen; kocht man es mit alkoholischer Lauge, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich gelb, doch geht auch unter diesen Umständen die Einwirkung nur langsam vor sich; eine besondere Neigung zur Aufspaltung des Ringes besteht somit nicht. Erst wenn man den Körper mit alkoholischer Natronlauge im Rohr auf hohe Temperatur erhitzt, wird er stärker verändert; näher untersucht wurde diese Reaktion bis jetzt nicht.

Gegen Salzsäure ist das methylierte Cumaranon recht beständig, denn eine Probe, die 5 Stunden im Rohr mit konzentrierter Salzsäure auf 100° erhitzt worden war, wurde unverändert zurückgewonnen.

Im Hinblick auf das merkwürdige Verhalten des Bromisobutyrop-*p*-kresols gegen Pyridin wurde auch das Cumaranon einige Stunden mit dieser Base gekocht, doch fand keine Einwirkung statt. Auch Zusatz von bromwasserstoffsauerm Pyridin zu dem siedenden Gemisch änderte nichts daran. Ebenso wenig wurde übriges der Oxykörper vom Schmp. 55–56° durch kochendes Pyridin verändert.

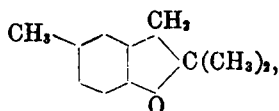
Von Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge wird das Trimethyl-cumaranon leicht zu *p*-Homosalicylsäure oxydiert.

Die geschilderten Eigenschaften des Körpers und seine Bildungsweise lassen kaum einen Zweifel an seiner Konstitution übrig, denn die einzige Formel, die auf Grund der bisherigen Untersuchung etwa daneben noch in Betracht gezogen werden könnte, wäre die eines zweifach methylierten Chromanons,



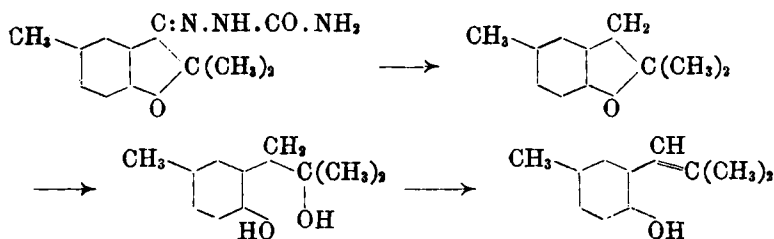
dessen Bildung unter den Bedingungen des Versuches recht wenig wahrscheinlich ist. Außerdem widersprechen ihr die Beobachtungen, die bei dem Abbau des Semicarbazons der Substanz durch Alkali gemacht worden sind.

Nach der Wolffschen Methode<sup>1)</sup> sollte durch Erhitzen des Semi-carbazons mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung das 1.1.4-Trimethyl-cumaran,



dargestellt werden. Das Reaktionsprodukt, ein farbloses Öl von angenehmem, süßlichem Geruch, wurde anfangs für den erwarteten Körper gehalten: es besaß die richtige prozentische Zusammensetzung und schien eine neutrale Substanz zu sein; denn als das ursprüngliche Reaktionsgemisch in ätherischer Lösung mehrfach mit Natronlauge durchgeschüttelt wurde, blieb die Verbindung fast vollständig im Äther, und nur ein sehr geringer Teil, der als eine Beimengung angesehen wurde, ging in das Alkali. Bei näherer Prüfung stellte es sich jedoch heraus, daß der Körper ein Phenol war, denn er löste sich in Natronlauge von passender Konzentration glatt auf, wenn er auch andererseits aus solchen Lösungen durch Äther leicht ausgeschüttelt oder mit Wasserdampf restlos übergetrieben werden konnte. Das sind Eigenschaften, wie sie zuerst von Stoermer und Kippe<sup>2)</sup> am  $\alpha$ -Phenyl-*o*-oxy-styrol beobachtet und dann auch an anderen Phenolen aufgefunden worden sind. Es war somit an Stelle des erwarteten Trimethyl-cumans das isomere 2-Oxy-1<sup>2</sup>.1<sup>2</sup>.5-trimethyl-styrol (IV) entstanden.

Der Reaktionsverlauf ist leicht verständlich und wird durch die Formeln:



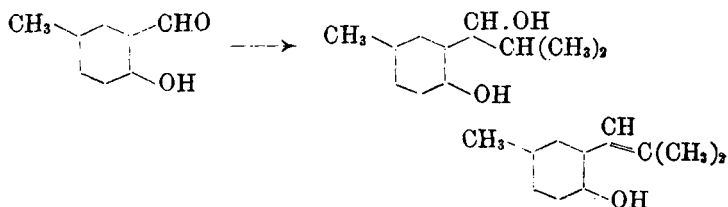
bezeichnet. Der Ring des Cumarans ist also zunächst durch Anlagerung von Wasser aufgesprengt worden, und dann hat der tertiäre Alkohol — gleichfalls unter dem Einfluß des heißen Alkalis — Wasser in anderer Weise wieder abgespalten; beides Vorgänge, die namentlich von Stoermer und seinen Mitarbeitern eingehend untersucht worden sind.

<sup>1)</sup> A. 394, 86 [1912].

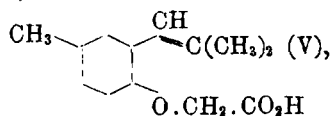
<sup>2)</sup> B. 36, 3994 [1903].

Die phenolische Natur des Reaktionsproduktes wurde noch durch die Darstellung seines Methyläthers bewiesen, der gleichfalls ölig ist und bei 117—118° unter 11 mm Druck siedet.

Überdies wurde das gleiche Oxy-styrol aus *p*-Homosalicylaldehyd und Magnesiumbromisopropyl nach der Grignardschen Methode gewonnen:



Alle physikalischen Konstanten der auf verschiedenen Wegen dargestellten Präparate stimmten gut überein, doch machte die Identifizierung der beiden Öle auf chemischem Wege Schwierigkeiten, da bei den verschiedenen, zu diesem Zweck angestellten Reaktionen immer wieder nur ölige Produkte erhalten wurden. Erst als nach dem Vorgange von Fries und Fickewirth<sup>1)</sup>, die zur Charakterisierung des *o*-Vinyl-phenols diese Substanz mit Brom-essigsäure kondensierten, die beiden Öle in alkalischer Lösung mit Chlor-essigsäure erwärmt wurden, entstand aus beiden die gut krystallisierende 2<sup>2</sup>.2<sup>2</sup>.4-Trimethylstyroxyessigsäure,



die bei 80—81° schmilzt.

Die hiernach unzweifelhaft festgestellte Umwandlung des Semi-carbazons in das dreifach methylierte *o*-Oxy-styrol bildet ein weiteres Argument zugunsten der für das zugehörige Keton angenommenen Konstitution, zumal das gleiche Styrol-Derivat auch aus dem Semi-carbazon des  $\alpha$ -Oxyisobutyro-*p*-kresols durch Erhitzen mit alkoholischer Natriumäthylat-Lösung gewonnen werden konnte.

Bei den hier besprochenen Tatsachen handelt es sich vorläufig um Einzelfälle; erst weitere Versuche können darüber entscheiden, ob die unerwartete Abneigung des Brom- und Oxy-isobutyrophenols gegen die Umwandlung in ein Cumaranon-Derivat allen ähnlich gebauten Verbindungen zukommt. Ebenso sollen die Beobachtungen über die auffallende Verschiedenheit in der Wirkungsweise tertiärer organischer

<sup>1)</sup> B. 41, 370 [1908].

Basen, die bei der Bildung des Trimethyl-cumaranons festgestellt wurde, nach verschiedenen Richtungen hin weiter verfolgt werden.

Bei den Vorversuchen zu dieser Arbeit wurde ich von Hrn. Dr. R. Apitz unterstützt, bei der Durchführung zuerst von Hrn. Dr. W. Murawski, später von Hrn. Dr. R. Heß. Allen beteiligten Herren danke ich aufrichtig für ihre eifrige und wertvolle Mitarbeit.

### Experimenteller Teil.

#### *o*-[ $\alpha$ -Brom-isobutyro]-*p*-kresol (I).

Man löst äquimolekulare Mengen *p*-Kresolmethyläther und  $\alpha$ -Brom-isobutyrylbromid (beispielsweise 27 g und 50 g) in trockenem Schwefelkohlenstoff (300 ccm) und fügt dazu im Verlauf von  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunden die nötige Menge (30 g) Aluminiumchlorid. Das Gemisch wird dann in gelindem Sieden erhalten, bis kein Halogenwasserstoff mehr entweicht, was je nach den Umständen 8—15 Stunden dauert. Nachdem darauf der Schwefelkohlenstoff möglichst vollständig abdestilliert ist, wird der Rückstand stark gekühlt und allmählich durch Eis zersetzt; zum Schluß gibt man 30—50 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu. Das abgeschiedene dicke Öl wird abgetrennt, die wäßrige Schicht zweimal mit Äther durchgeschüttelt, der Auszug zum Öl gegeben, die ätherische Lösung alsdann dreimal mit Wasser durchgeschüttelt und schließlich über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird das zurückgebliebene Öl im Vakuum destilliert. Die Ausbeute an Rohprodukt, das zwischen etwa 10 Graden übergeht, beträgt für die angegebenen Mengen durchschnittlich 45 g, d. h. 80 % der Theorie. Eine zweite Rektifikation liefert dann ein innerhalb weniger Grade übergehendes, genügend reines Produkt in nicht wesentlich geringerer Menge.

An völlig reinen Präparaten verschiedener Darstellungen wurden folgende Siedepunkte beobachtet: Sp.<sub>11</sub> = 154°; Sp.<sub>12</sub> = 156—157°; Sp.<sub>22</sub> = 166—167°. Der reine Körper ist nur schwach gelblich gefärbt.

0.2996 g Sbst.: 0.2215 g AgBr. — 0.2162 g Sbst.: 0.1586 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 31.1. Gef. Br 31.5, 31.2.

I.  $d_4^{22.6} = 1.3666$ ; daraus  $d_4^{22.3} = 1.3669$ . —  $d_4^{20} = 1.3701$ . —  $n_D = 1.56400$ ,

$n_D = 1.57141$ ,  $n_\beta = 1.59245$ ,  $n_\gamma = 1.61218$  bei 22.3°. —  $n_D^{20} = 1.5724$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O' O'' Br   $\overline{3}$	58.35	58.70	1.26	2.03
Gef. . . . .	61.15	61.81	2.51	4.22
EM . . . . .	+ 2.80	+ 3.11	+ 1.25	+ 2.19
E $\Sigma$ . . . . .	+ 1.09	+ 1.21	+ 99%	+ 108%

<sup>1)</sup> Alle Dichteangaben in dieser Arbeit sind auf den luftleeren Raum bezogen.



Durch 6-stündiges Kochen mit der vierfachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid wurde das Oxyketon in sein Acetat übergeführt. Die Reinigung geschah durch fraktionierte Destillation des Reaktionsgemisches im Vakuum. Farbloses Öl.  $Sp_{17.} = 182-183^{\circ}$ .

0.2275 g Sbst.: 0.1394 g AgBr.

$C_{13}H_{15}O_3Br$ . Ber. Br 26.7. Gef. Br 26.1.

$d_4^{25.3} = 1.3177$ ; daraus  $d_4^{25.7} = 1.3173$ . —  $d_4^{20} = 1.324$ . —  $n_D = 1.52435$ ,  $n_D = 1.52883$ ,  $n_B = 1.54054$  bei  $25.7^{\circ}$ . —  $n_D^{20} = 1.5314$ .

	$M_a$	$M_D$	$M_B - M_a$
Ber. für $C_{13}H_{15}O^{\prime}O''Br \overline{3}$ . .	67.63	68.06	1.42
Gef. . . . .	69.49	69.98	1.78
EM . . . . .	+ 1.86	+ 1.92	+ 0.36
E $\Sigma$ . . . . .	+ 0.62	+ 0.64	+ 25 %

*o*-[ $\alpha$ -Oxy-isobutyro]-*p*-kresol (II).

Zur Darstellung dieses Körpers schüttelt man das einmal destillierte Bromid einige Stunden mit verdünnter wäßriger Natronlauge auf der Maschine, bis sich alles gelöst hat oder nur noch ganz geringfügige Mengen von Öl vorhanden sind. In der Regel ist es nicht nötig, diese Beimengungen durch Äther zu entfernen, sondern man kann ohne weiteres die Flüssigkeit ansäuern, das abgeschiedene Öl in Äther aufnehmen und nach dem Trocknen über Natriumsulfat im Vakuum rektifizieren. Schon bei der ersten Destillation pflegt bei weitem die Hauptmenge innerhalb von 2—3 Graden überzugehen und bald zu einer harten Krystallmasse zu erstarren. Sollte der Vor- oder Nachlauf nicht von selber fest werden, so impft man und befreit nötigenfalls das erstarrte Produkt auf Ton von geringen Mengen anhaftenden Öls. Die Ausbeute bleibt in der Regel nur wenig hinter der theoretischen zurück.

Aus dem Schmelzfluß krystallisiert der Körper in großen, flächenreichen, stark glänzenden Krystallen, die schwach gelblich gefärbt, aber vollkommen durchsichtig sind. In allen gebräuchlichen, organischen Mitteln ist er leicht löslich, kann aber aus niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisiert werden und scheidet sich daraus in kleinen, glasglänzenden, flachen, gelblichen Prismen aus. Die Substanz schmilzt bei  $55-56^{\circ}$  und siedet unter 18 mm Druck konstant bei  $161-162^{\circ}$ . Eisenchlorid färbt die wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösung blauviolett. Von Natronlauge und Sodalösung wird die Verbindung mit grünstichig-gelber Farbe aufgenommen; ebenso sieht ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure aus.

0.1884 g Sbst.: 0.4709 g  $CO_2$ , 0.1295 g  $H_2O$ . — 0.1735 g Sbst.: 0.4333 g  $CO_2$ , 0.1139 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{14}O_3$ . Ber. C 68.0, H 7.2.

Gef. » 68.2, 68.1, » 7.7, 7.3.

$d_4^{54.0} = 1.0943$ . —  $n_\alpha = 1.52824$ ,  $n_D = 1.53470$ ,  $n_\beta = 1.55342$ ,  $n_\gamma = 1.57053$  bei  $54.0^\circ$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{14}O_3 \cdot O'' \frac{1}{3}$	52.13	52.46	1.08	1.73
Gef. . . . .	54.64	55.20	2.16	3.60
EM . . . . .	+ 2.51	+ 2.74	+ 1.08	+ 1.87
ES . . . . .	+ 1.29	+ 1.41	+ 100%	+ 108%

Aus ätherischer Lösung wird der Körper durch Laugen schon bei einmaligem Durchschütteln fast vollständig ausgezogen, während man hierfür mit Sodalösung mehrfach durchschütteln muß. Entsprechend geht das Dioxketon aus ätzalkalischer Lösung nur spurensweise in Äther, läßt sich aber aus sodaalkalischer Lösung ausäthern.

Als eine Probe der Verbindung in Natronlauge mit 10-prozentig. Wasserstoffsperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt wurde, war schon nach wenigen Minuten die gelbe Farbe der Lösung verschwunden; ein Zeichen, daß die Oxydation beendet war. Durch Wasserdampf wurde aus dem Reaktionsgemisch Aceton abgetrieben, das im Destillat durch die Jodoform-Reaktion, durch Nitroprussidnatrium und durch Überführung in Indigo nachgewiesen wurde. Aus dem Rückstand im Kolben schied sich beim Ansäuern die bei  $151^\circ$  schmelzende  $p$ -Kresotinsäure,  $CH_3 \cdot C_6H_2(OH) \cdot CO_2H$ , aus.

Das Diacetat des Ketophenolalkohols wurde durch kurzes Kochen des Körpers mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zunächst als Öl erhalten, das unter 18 mm Druck zwischen  $182^\circ$  und  $187^\circ$  überging. Beim Verreiben mit niedrigsiedendem Petroläther erstarrte das Produkt und konnte aus dem gleichen Mittel umkrystallisiert werden.

Glänzende Plättchen von rhombischer Form und lange, flache Nadeln. Schmp.  $57^\circ$ . Leicht löslich in allen organischen Mitteln. Wird durch alkoholische Lauge leicht zur Stammsubstanz verseift.

0.2256 g Subst.: 0.5328 g  $CO_2$ , 0.1334 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{18}O_5$ . Ber. C 64.7, H 6.5.

Gef. » 64.4, » 6.6.

Der Monomethyläther,  $C_6H_2 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OCH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$ , wurde zuerst durch

Methylierung des Phenols mit Dimethylsulfat und Natronlauge dargestellt. Man schüttelte so lange, bis die Menge des abgeschiedenen Öles nicht mehr zunahm, und rektifizierte das Produkt nach dem Trocknen im Vakuum. Bei der zweiten Destillation ging die Hauptmenge bei  $160$ – $164^\circ$  unter 24 mm Druck als farbloses Öl über, das bei längerem Stehen im Eisschrank schöne, derbe

Krystalle abschied. Sie wurden abgepreßt, mit eiskaltem Petroläther gewaschen und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert.

Die gleiche Verbindung entstand, als der Stammkörper mit Natrium ( $1\frac{1}{10}$  Atomgew.) und Jodmethyl (2 Molgew.) in methylalkoholischer Lösung 3 Stunden im Rohr auf  $100^\circ$  erhitzt wurde. Man verdampfte den Alkohol und das überschüssige Jodmethyl, nahm in Äther auf, schüttelte mit Natronlauge durch und destillierte nach dem Trocknen den Äther ab. Der Rückstand, ein hellgelbes Öl, erstarrte beim Impfen sofort vollkommen. Ausbeute: 70% der Theorie.

Der Körper ist im allgemeinen leicht löslich, läßt sich aber namentlich aus niedrigsiedendem Petroläther leicht umkrystallisieren und scheidet sich aus diesem Mittel bei raschem Abkühlen in langen, flachen, glasglänzenden Prismen, bei langsamem Verdunsten in gut ausgebildeten, derben Krystallen ab. Schmp.  $51-51.5^\circ$ .

0.1568 g Sbst.: 0.3982 g  $\text{CO}_2$ , 0.1104 g  $\text{H}_2\text{O}$  <sup>1)</sup>.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$  Ber. C 69.2, H 7.8.

Gef. » 69.3, » 7.9.

Das Semicarbazon des Dioxyketons fällt bei längerem Stehen einer alkoholisch-wässrigen Lösung von Keton, Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat als weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Wesentlich rascher erfolgt die Bildung bei  $30-40^\circ$ . Es löst sich farblos in Alkalien auf; auf Zusatz von Säuren scheidet es sich aus konzentrierten Lösungen sofort, aus dünnen erst nach längerem Stehen oder beim Kratzen in kleinen, glasglänzenden Prismen aus.

Schwer löslich in den meisten Mitteln. Krystallisiert aus absolutem Alkohol in feinen Nadeln. Schmilzt, mäßig rasch erhitzt, bei  $227-228^\circ$  unter Zersetzung.

0.1937 g Sbst.: 0.4092 g  $\text{CO}_2$ , 0.1222 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1536 g Sbst.: 23.8 ccm N ( $26^\circ$ , 759 mm). — 0.1257 g Sbst.: 19.3 ccm N ( $27^\circ$ , 767 mm). — 0.1569 g Sbst.: 23.8 ccm N ( $26^\circ$ , 766 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$  Ber. C 57.3, H 6.8, N 16.7.

Gef. » 57.6, » 7.1, » 17.1, 17.0, 16.9.

Das Semicarbazon des Monomethyläthers wurde einmal durch Methylierung des oben beschriebenen Semicarbazons mit Dimethylsulfat und Natronlauge dargestellt; ein zweites Mal durch Kondensation von Monomethyläther mit Semicarbazid. Im ersten Fall erhielt man in etwa 50% Ausbeute ein unscharf bei  $142-157^\circ$  schmelzendes Rohprodukt, das durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol, Verreiben mit Methylalkohol und schließlich Umkrystallisieren aus heißem Wasser mühsam gereinigt wurde. Der Schmelzpunkt lag schließlich konstant bei  $188-189^\circ$ . Im anderen Fall besaßen die ausgeschiedenen Krystalle ohne weiteres den richtigen Schmelzpunkt und erwiesen sich als analysenrein. Auch war die Ausbeute sehr gut.

<sup>1)</sup> Die Analyse wurde von Hrn. Dr. F. Krollpfeiffer ausgeführt.

0.1506 g Sbst.: 21.4 ccm N. (20°, 747 mm)<sup>1)</sup>.

$C_{13}H_{19}O_3N_3$ . Ber. N 15.9. Gef. N 16.0.

Der Körper krystallisiert in feinen, weißen Nadeln und ist im allgemeinen ziemlich schwer löslich.

*Andere Bildungsweisen des Oxyisobutyro-kresols.*

1. Eine wäßrig-alkoholische Lösung von 3 g  $\alpha$ -Bromisobutyro-*p*-kresol und 6 g reiner Soda blieb 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Man verdampfte darauf den Alkohol im Vakuum, fügte Wasser zu, nahm das ausgeschiedene Reaktionsprodukt in Äther auf, trocknete, destillierte den Äther ab und behandelte das zurückgebliebene Öl bei 30–40° mit Semicarbazid. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches am nächsten Tage wurde ein Semicarbazon erhalten, das vollkommen alkalilöslich war, im rohen Zustand bei 221° schmolz und mit dem Semicarbazon des Oxyisobutyro-*p*-kresols keine Schmelzpunktsdepression gab.

2. Natriumacetat wirkte in alkoholisch-wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur im Laufe von 2 Tagen auf das Bromid nicht merklich ein. Als aber das Gemisch darauf 3 Stunden gekocht wurde, erhielt man bei der üblichen Aufarbeitung ein Öl, das nur noch Spuren von Halogen enthielt, in Alkali löslich war und mit Semicarbazid gleichfalls das bekannte Semicarbazon vom Schmp. 227° lieferte.

*Versuche zur Wasserabspaltung.*

1. Eine Lösung des Dioxyketons in Eisessig wurde unter Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt und darauf im Rohr 3 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs hinterblieb ein zähflüssiges Öl, das zwar nicht völlig in Alkali löslich war, aber in alkoholischer Lösung mit Semicarbazid ausschließlich das alkalilösliche Semicarbazon vom Schmp. 227–228° lieferte.

Bei einem zweiten Versuch wurde eine mit Salzsäuregas gesättigte alkoholische Lösung von 2 g des Körpers 2½ Stunden auf 170° erhitzt. Beim Abkühlen bildeten sich zwei Schichten, von denen die obere ölige abgetrennt, getrocknet und im Vakuum rektifiziert wurde. Unter einem Druck von 14 mm gingen wenige Tropfen zwischen 149° und 151° über, darauf die Hauptmenge — 1–2 ccm — konstant bei 151°. Beide Fraktionen wurden beim Impfen mit Ausgangsmaterial sofort fest und schmolzen bei 53–54.5°, waren also unverändertes Dioxyketon. Bestätigt wurde dies durch die Umwandlung in das eben erwähnte Semicarbazon.

2. Man kochte Dioxyketon mit der 10-fachen Menge Ameisensäure 2 Stunden, destillierte den größten Teil der Säure ab und rektifizierte im Vakuum. Da das Produkt inkonstant siedete, wurde es zur Zerstörung von

<sup>1)</sup> Die Analyse wurde von Hrn. Dr. F. Krollpfeiffer ausgeführt.

Estern mit Natronlauge gekocht, wobei sich alles auflöste. Auf Zusatz von Säure fiel unverändertes Ausgangsmaterial aus.

3. Gleiche Gewichtsteile Dioxyketon und frisch geschmolzenes Kaliumbisulfat wurden allmählich bis auf 200° erhitzt. Man vertrieb die Schmelze mit Wasser, schüttelte mit Äther durch, trocknete, verdampfte den Äther und setzte das hinterbliebene gelbliche Öl mit Semicarbazid an. Am nächsten Tage hatte sich eine reichliche Menge Semicarbazon abgeschieden, das völlig alkalilöslich war und ohne weitere Reinigung bei 226.5° schmolz. Irgendein Umwandlungsprodukt konnte nicht aufgefunden werden.

4. Bei ähnlichen Versuchen mit Chlorzink und mit Phosphorpentoxyd entstanden gänzlich verschmierte Produkte, die mit Semicarbazid nicht reagierten.

5. 2-stündiges Erhitzen mit 30-prozentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade, wobei das Gemisch häufig umgeschüttelt wurde, ließ das Dioxyketon unverändert, wie durch Überführung des anfangs öligen Reaktionsproduktes in das Semicarbazon vom Schmp. 227—228° bewiesen wurde.

6. Ebenso wurde das Dioxyketon zurückgewonnen, als man es 2 Stunden mit Phosphortrichlorid unter Rückfluß gekocht, das Chlorid abdestilliert, den Rückstand in Natronlauge aufgenommen und dann die Lösung angesäuert hatte.

#### *1.1.4-Trimethyl-cumaranon (III).*

Nach vielen Versuchen hat sich das folgende Verfahren zur Darstellung des Trimethyl-cumaranons am besten bewährt:

$\alpha$ -Bromisobutyro-*p*-kresol wird mit der 5-fachen Menge Diäthylanilin, das über Ätzkali getrocknet ist, 5—6 Stunden gekocht. Dann trägt man die Lösung in überschüssige, eiskalte, verdünnte Schwefelsäure ein, nimmt das ausgeschiedene Öl in Äther auf und schüttelt die Lösung wiederholt erst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit verdünnter Natronlauge und schließlich mit Wasser durch. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wird der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum rektifiziert. Bei der ersten Destillation pflegt das gesamte Produkt zwischen 10—15° überzugehen, davon der bei weitem größte Teil zwischen etwa 5°. Als beispielsweise 50 g Bromid in zwei Portionen verarbeitet worden waren, ging von dem vereinigten Rohprodukt unter 10 mm Druck eine geringe Menge bei 126—131° über, dann folgte die Hauptmenge — 19 g — von 131—136° und den Schluß bildete ein Nachlauf — 1 g — bei 136—137.5°.

Die Ausbeute an dem Produkt, das als Hauptfraktion übergeht, beträgt etwa 50—60 % der Theorie. Diese Präparate sind für die meisten Zwecke genügend rein, doch sind sie schwach gelblich gefärbt, bleiben ölig und färben Natronlauge beim Schütteln etwas gelb. Durch fraktionierte Destillation läßt sich keine völlige Reinigung erzielen, sondern man muß zu diesem Zweck das Cumaranon erst in sein

Semicarbazon verwandeln und aus diesem wieder abscheiden. Das Semicarbazon braucht nur einmal aus Alkohol umkrystallisiert zu werden und wird durch kurzes Kochen mit einer konzentrierten Lösung von Oxalsäure zerlegt. Das in der gebräuchlichen Weise isolierte und gereinigte Keton geht nunmehr konstant zwischen zwei Graden über, ist vollkommen farblos, färbt wäßrige und alkoholische Lauge nicht und erstarrt zu schneeweißen Krystallen. Da man auch aus den Vor- und Nachläufen des ursprünglichen Reaktionsgemisches beträchtliche Mengen dieses Semicarbazons gewinnt, kann man schließlich auch die Ausbeute an reinem Keton ungefähr auf die für die Hauptfraktion angegebene Höhe bringen.

Das reine Trimethyl-cumaranon bildet farblose, kleine, glasglänzende Prismen, die in allen organischen Mitteln sehr leicht löslich sind und bei 34–35° schmelzen. Unter 10 mm Druck siedet es bei 137°, unter 18 mm Druck bei 145°.

0.1880 g Sbst.: 0.5176 g CO<sub>2</sub>, 0.1212 g H<sub>2</sub>O. — 0.3056 g Sbst.: 0.8458 g CO<sub>2</sub>, 0.1896 g H<sub>2</sub>O. — 0.2442 g Sbst.: 0.6739 g CO<sub>2</sub>, 0.1499 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.0,

H 6.8.

Gef. » 75.1, 75.5, 75.3, » 7.2, 6.9, 6.9.

Die physikalischen Konstanten des Körpers wurden an einer größeren Zahl von Präparaten bestimmt, die auf verschiedene Weise gewonnen worden waren. Es stellte sich auch hierbei heraus, daß sämtliche Produkte, die nicht über das Semicarbazon gereinigt worden waren, wechselnde Mengen von fremder Substanz enthielten, denn namentlich die Dichten schwankten recht beträchtlich. Die im Folgenden mitgeteilten Bestimmungsreihen beziehen sich auf zwei Präparate, die beide aus dem Semicarbazon gewonnen worden waren, von denen jedoch das zweite vermutlich noch etwas reiner als das erste war, da es rascher erstarrte. Beide Präparate wurden in unterkühltem Zustand untersucht.

I. Sdp.<sub>26</sub> = 159.5–161.5°. —  $d_4^{20.7} = 1.1143$ ; daraus  $d_4^{20.6} = 1.1144$ . —  $d_4^{20} = 1.115$ .  $n_D = 1.54868$ ,  $n_D = 1.55475$ ,  $n_B = 1.57109$ ,  $n_Y = 1.58711$  bei 20.6°. —  $n_D^{20} = 1.5550$ .

II. Sdp.<sub>10</sub> = 136.5–137.5°. —  $d_4^{16.4} = 1.1181$ ; daraus  $d_4^{16.3} = 1.1182$ . —  $d_4^{20} = 1.115$ . —  $n_D = 1.54979$ ,  $n_D = 1.55593$ ,  $n_B = 1.57242$ ,  $n_Y = 1.58857$  bei 16.3°. —  $n_D^{20} = 1.5543$ .

	M <sub>α</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>β</sub> –M <sub>α</sub>	M <sub>γ</sub> –M <sub>α</sub>
Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> $\frac{1}{13}$	48.54	48.85	1.03	1.66
Gef. { I. . . . .	50.24	50.70	1.69	2.88
II. . . . .	50.15	50.62	1.70	2.89
EM (Mittel) . . . . .	+ 1.66	+ 1.81	+ 0.67	+ 1.23
EZ . . . . .	+ 0.94	+ 1.03	+ 65 %	+ 74 %

Wird das Cumaranon in alkoholisch-alkalischer Lösung mit starkem Wasserstoffsuperoxyd gekocht, so wird es rasch oxydiert, und beim Ansäuern der Lösung scheidet sich die *p*-Homosalicylsäure vom Schmp. 151° aus. Ein Versuch, durch Oxydation in der Kälte neben dieser Säure Aceton als Oxydationsprodukt zu erhalten, gab kein unzweideutiges Ergebnis, denn obwohl das Gemisch 2 Tage gestanden hatte, war noch unverändertes Cumaranon vorhanden, und das erwartete Aceton konnte nicht sicher nachgewiesen werden. *p*-Kresotinsäure war auch bei diesem Versuch in reichlicher Menge entstanden.

*Semicarbazon*. Kleine, weiße, glasglänzende Nadeln aus viel absolutem Alkohol. Schmp. 232°. Im allgemeinen schwer löslich. Wird durch kurzes Erhitzen mit alkoholischer Lauge nicht verändert.

0.3099 g Subst.: 0.7062 g CO<sub>2</sub>, 0.1829 g H<sub>2</sub>O. — 0.1233 g Subst.: 19.8 ccm N (24°, 773 mm). — 0.1121 g Subst.: 18.2 ccm N (24°, 758 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 61.8, H 6.4, N 18.0.

Gef. » 62.2, » 6.6, » 18.2, 18.2.

*Oxim*. Entsteht leicht, wenn man eine alkoholische Lösung von 2 Gewichtsteilen Keton und 1 Gewichtsteil Hydroxylamin-chlorhydrat mit überschüssiger Lauge versetzt und das Gemisch einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen läßt, bis beim Verdünnen mit Wasser kein Öl mehr abgeschieden wird. Man säuert an und krystallisiert nach dem Trocknen aus Ligroin um.

Kleine, glänzende Krystalle vom Schmp. 128—129°. Leicht löslich, auch in verdünnten Laugen. Sublimiert auf dem Wasserbade.

0.1484 g Subst.: 0.3766 g CO<sub>2</sub>, 0.0952 g H<sub>2</sub>O. — 0.2200 g Subst.: 14.3 ccm N (18°, 757 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 69.1, H 6.8, N 7.3.

Gef. » 69.2, » 7.2, » 7.5.

## 2-Oxy-1<sup>2</sup>.1<sup>2</sup>.5-trimethyl-styrol (IV).

I. 5 g Semicarbazon des Trimethyl-cumaranons wurden mit einer Natriumäthylat-Lösung aus 1.5 g Natrium und 18 g absolutem Alkohol 10 Stunden im Rohr auf 160—170° erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch destillierte man den Alkohol ab, nahm nach Zusatz von Wasser den Rückstand in Äther auf, schüttelte die Lösung mehrfach mit Natrounlauge durch, trocknete über Natriumsulfat, verjagte den Äther und rektifizierte im Vakuum. Nahezu die ganze Menge ging als fast farbloses Öl unter einem Druck von 11 mm bei 114—117° über.

0.2404 g Subst.: 0.7108 g CO<sub>2</sub>, 0.1900 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 81.4, H 8.7.

Gef. » 80.6, » 8.8.

Da die Analyse die empirische Zusammensetzung der Verbindung genügend bewies, zumal bei der Verbrennung von Oxy-styrolen leicht etwas Kohlenstoff zu wenig gefunden wird<sup>1)</sup>, so wurde von einer Wiederholung der Analyse abgesehen, und der Rest der Substanz mit Chlor-essigsäure kondensiert (siehe unten).

Zu einer absolut-ätherischen Lösung von Magnesiumbromisopropyl aus 19.8 g Magnesium und 100 g Isopropylbromid ließ man langsam unter Umschütteln 37 g *p*-Homosalicylaldehyd, der mit Äther verdünnt war, hinzutropfen. Nachdem das Gemisch noch  $\frac{1}{4}$  Stunde im gelinden Sieden erhalten worden war, goß man auf Eis und Salmiaklösung, schüttelt kräftig durch, trocknete die ätherische Lösung über Natriumsulfat, verdampfte den Äther und destillierte im Vakuum. Da das Reaktionsprodukt innerhalb weiter Grenzen übergeng, ließ man es einige Stunden in alkoholischer Lösung mit Semicarbazid stehen, um unveränderten Aldehyd zu entfernen. In der Tat entstand etwas Semicarbazon, doch war dessen Menge nur gering. Bei erneuter Rektifikation erkannte man, daß während der Destillation ein Teil des zunächst entstandenen tertiären Alkohols Wasser abspaltete, so daß ein Gemisch von Carbinol und Styrol übergeng. Die Destillation wurde daraufhin noch mehrfach in systematischer Weise bei nicht gar zu niedrigem Druck — etwa 20 mm — wiederholt, bis nur noch Styrol vorhanden war. In dem beschriebenen Versuch wurden schließlich 11 g reines Trimethyl-oxystyrol gewonnen, das unter 11 mm Druck zwischen 117° und 119° übergeng; bei einer Schlußrektifikation vor der Bestimmung der physikalischen Konstanten siedete es bei 121—121.4° unter 13 mm Druck. Bei einem ähnlichen Versuch lag der Siedepunkt des Endproduktes bei 126.6° unter 18 mm Druck.

Das geschilderte Verfahren ist zwar umständlich und liefert die Substanz nur in mäßiger Ausbeute, ist aber trotzdem zu empfehlen, wenn man Wert auf möglichste Reinheit des Styrols legt. Denn wenn man die Umwandlung des Carbinols in das Styrol durch Zusatz wasserentziehender Mittel zu beschleunigen sucht, liegt die Gefahr nahe, daß das empfindliche Vinylderivat weitgehend polymerisiert wird. Aus dem gleichen Grunde ist es auch nicht ratsam, die Destillationen unter höherem Druck vorzunehmen.

Analysiert wurden die beiden Präparate, deren Siedepunkte oben angegeben worden sind.

0.1922 g Sbst.: 0.5764 g CO<sub>2</sub>, 0.1548 g H<sub>2</sub>O. — 0.1728 g Sbst.: 0.5124 g CO<sub>2</sub>, 0.1396 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 81.4, H 8.7.

Gef. » 80.9, 81.8, » 9.0, 9.0.

<sup>1)</sup> Vergl. Fries und Fickewirth, B. 41, 369 Anm. [1908].



In Natronlauge löst sich der Körper mit schwach gelblicher Farbe auf.

*Methyläther.* Diese Substanz wurde für spektrochemische Zwecke aus dem Oxystyrol durch Behandlung mit Dimethylsulfat und Alkali hergestellt. Man arbeitete in der Kälte und reinigte das Produkt in der üblichen Weise.

Farbloses Öl.  $\text{Sdp}_{14} = 123.5\text{--}125^\circ$ , nach der ersten Destillation;  $\text{Sdp}_{11} = 117.2\text{--}117.6^\circ$  nach der zweiten Destillation.

0.1600 g Sbst.: 0.4789 g  $\text{CO}_2$ , 0.1314 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ . Ber. C 81.8, H 9.1.

Gef. » 81.3, » 9.2.

*2<sup>2</sup>.2<sup>2</sup>.4-Trimethyl-styroxessigsäure-1 (V).*

2 g Trimethyl-oxystyrol, das aus dem Semicarbazon des Trimethyl-cumaranons gewonnen worden war, und 1.5 g Monochlor-essigsäure löste man in verdünnter Natronlauge und dampfte das Gemisch im Silbertiegel ein, bis eine Probe beim Ansäuern einen krystallinischen Niederschlag lieferte. Beim Erkalten verwandelte sich die Schmelze in ein dickes Öl, das sich auf Zusatz von Wasser löste. Das Reaktionsprodukt wurde zweimal aus Petroläther umkrystallisiert und schmolz dann konstant bei  $80\text{--}81^\circ$ .

Als derselbe Versuch mit der gleichen Menge Trimethyloxy-styrol aus *p*-Homosalicylaldehyd durchgeführt wurde, entstand dieselbe Verbindung, wie die Krystallform, der Schmelzpunkt und die Mischprobe erwiesen.

Feine, seidenglänzende, weiße Nadelchen. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0.1124 g Sbst.: 0.2925 g  $\text{CO}_2$ , 0.0767 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Ber. C 70.9, H 7.3.

Gef. » 71.0, » 7.6.

Greifswald und Marburg, Chemische Institute.