

Nach längerem Stehen erstarrte das Keton zu farblosen Kristallen, die auf Thon abgepresst einen Schmp. von 33° zeigten.

$C_{16}H_{14}O$. Ber. C 86.50, H 6.30.

Gef. » 86.80, » 6.49.

Das Oxim des Ketons wurde durch Erwärmen mit salzaurem Hydroxylamin und Natriumbicarbonat in alkoholischer Lösung erhalten. Es krystallisiert aus Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmp. 88°.

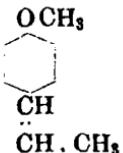
$C_{16}H_{15}ON$. Ber. 5.86. Gef. N 5.6.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

224. August Klages: Ueber das Dihydroanethol.

(Eingegangen am 10. Mai.)

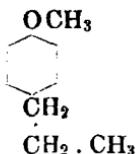
Das Anethol, $C_{10}H_{12}O$, ist nach den Untersuchungen Perkin's der Methyläther des *p*-Propenylphenols,



Beim Behandeln mit Borfluorid geht es in eine Verbindung $C_{10}H_{14}O$ über. Sie unterscheidet sich vom Anethol durch ein Plus von 2 Wasserstoffatomen und wurde von Landolph¹⁾ als Dihydroanethol bezeichnet.

Siedendes Anethol soll nach seinen Angaben in Anisol, Dihydroanethol und Kohle (bezw. Acetylen) gespalten werden.

Auf Grund der Analyse betrachtete Landolph diese Verbindung als das normale Reductionsproduct und ertheilte ihm die Formel eines Methyläthers des *p*-Propenylphenols:



Wird Anethol mit Natrium und Alkohol reducirt, so nimmt es ebenfalls 2 Atome Wasserstoff auf und liefert ganz glatt eine Verbindung $C_{10}H_{14}O$.

¹⁾ Diese Berichte 13, 145.

Diese Substanz, die 20° niedriger siedet als Anethol, hat sich als der wirkliche Methyläther des Propylphenols erwiesen.

Sie zeigt ganz andere Eigenschaften als die von Landolph erhaltene Verbindung. Bei der Verseifung mit Jodwasserstoff liefert sie *p*-Propylphenol und bildet leicht eine gut charakterisierte Sulfosäure.

Das von Landolph dargestellte Dihydroanethol gehört ohne Zweifel einer ganz anderen Körperklasse an. Es enthält vielleicht einen reducirten Benzolkern. Aus der Literatur ist es als Methyläther des Propylphenols zu streichen.

Ich habe mich bemüht, die Verbindung nach den Angaben Landolph's darzustellen. Beim Einleiten von sorgfältig getrocknetem Borfluorid, das durch Erhitzen von 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure mit 1 Theil Borsäureanhdydrid und 2 Theilen Flussspath bereitet wurde, in siedendes Anethol, erhielt ich trotz mehrfacher Versuche nur ein dickflüssiges Öl, dessen Siedepunkt über 360° lag und das sich als polymerisiertes Anethol erwies.

Trotzdem ist an den Angaben Landolph's nicht zu zweifeln, da derselbe Siedepunkt, Dichte und genaue Analysen der Substanz angegeben hat.

Reduction des Anethols.

50 g Anethol wurden mit 50 g Natrium und 500 g absolutem Alkohol reducirt. Nach Beendigung der Reaction wurde mit Wasser versetzt, Kohlensäure in die Lösung eingeleitet und der Alkohol mit einem Glasperlenaufsatze abdestillirt. Das rückständige Öl wurde abgehoben, der Rest durch Ausäthern der Lösung entzogen und die ätherische Lösung mit Glaubersalz getrocknet.

Das Öl siedet nach dem Verdampfen des Aethers von $210-214^{\circ}$, während das angewandte Anethol einen Siedepunkt von 232° zeigte.

In reinem Zustande siedet die Verbindung von $210-211^{\circ}$. Naphtalin siedet unter den gleichen Bedingungen bei $212-213^{\circ}$ (statt 218° bei 760 mm). Der corrigierte Siedepunkt beträgt demnach $215-216^{\circ}$ bei 760 mm. Das spec. Gewicht ist: $0.956 \frac{0^{\circ}}{40^{\circ}}$; $0.946 \frac{16.3^{\circ}}{40^{\circ}}$



Ber. C 80.0, H 9.33.

Gef. » 79.8, » 9.18.

Der Körper ist ein dünnflüssiges, leicht flüchtiges Öl von anisartigem Geruch.

Die physikalischen Eigenschaften stimmen genau mit dem bereits beschriebenen Methyläther des normalen *p*-Propylphenols¹⁾ überein.

¹⁾ Diese Berichte 12, 295; 16, 109.

Trotzdem liess der ausgesprochen anisartige Geruch des Phenoläthers es möglich erscheinen, dass noch eine kleine Menge unveränderten Anethols dem Producte anhaftete. Es wurde daher der Phenoläther durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in die Sulfosäure übergeführt, diese in das geruchlose Baryumsalz verwandelt und alsdann die Sulfogruppe durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck (140°) abgespalten. Der so erhaltene, ganz reine Phenoläther zeigte denselben anhaftenden anisartigen Geruch und denselben Siedepunkt, wie das Ausgangsmaterial.

Erwähnen will ich, dass Anethol beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure sich in ein zähes, geruchloses Harz verwandelt.

p-Normalpropylphenol.

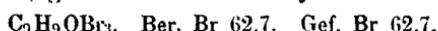
Die Bildung dieses Phenols ist für die Constitution der soeben beschriebenen Verbindung entscheidend.

Es entsteht in guter Ausbeute beim Erhitzen von 1 Theil des Methyläthers mit 5 Theilen Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und rothem Phosphor auf 180°.

Es siedet in Uebereinstimmung mit den Angaben der Literatur von 230—232° und zeigt eine Dichte von 1.089 bei $\frac{0}{4}$.

Beim Behandeln mit Brom im Ueberschuss liefert es nach 24 Stunden ein festes Bromid von der Zusammensetzung eines

Tribrompropylphenols. Dasselbe schmilzt bei 56°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, etwas schwerer in Ligroin, aus dem es in kleinen, glänzenden Nadeln krystallisiert.



Die Sulfosäure des Phenoläthers

wurde bereitet, um aus ihr, wie schon erwähnt, den Phenoläther absolut rein zu erhalten.

Sie bildet sich sehr leicht beim Behandeln des Phenoläthers mit concentrirter Schwefelsäure. Bleibt die Lösung in einer flachen Schale 3—4 Stunden an der Luft stehen, so scheidet sich die Sulfosäure in strahligen Krystallen aus. Auf Thon abgepresst, schmilzt sie alsdann bei 94—96°.



In Benzol und Toluol ist sie in der Wärme leicht löslich und kann dadurch von der anhaftenden Schwefelsäure getrennt werden. Sie krystallisiert beim Verdunsten des Lösungsmittels in feinen Nadeln vom Schmp. 95—96°.

Wird die rohe Sulfosäure aus concentrirter Schwefelsäure umkrystallisiert, so erhält man derbere Nadeln, die bei 120—122° schmelzen und die wasserfreie Säure darstellen. Werden diese aus wasserfreiem

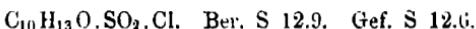
Toluol umkristallisiert, so ändert sich ihr Schmelzpunkt nicht. Auf der Luft geben sie wiederum die Säure vom Schmp. 94—96°.

Das Baryumsalz der Sulfosäure ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert beim Eindunsten der Lösung in warzenförmigen Gebilden.

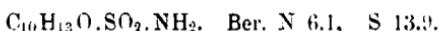
Analyse des bei 110° getrockneten Salzes:



Das Chlorid der Sulfosäure ist ein Oel von schwachem Geruch.



Das Amid der Sulfosäure wird daraus leicht erhalten. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, glasglänzenden Nadeln vom Schmp. 133°.



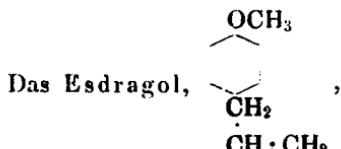
Gef. » 6.3, » 14.5.

Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher der Wasserstoff von der ungesättigten Seitenkette des Anethols aufgenommen wird, erschien mir zuerst recht auffallend. Bei Durchsicht der Literatur fand ich jedoch, dass wiederholt bei ungesättigten Phenoläthern (Isoeugenoläther, Isosafrol etc.) eine Wasserstoffanlagerung beim Behandeln mit Natrium und Alkohol constatirt worden ist. Interessant ist es, wie Ciamician und Silber hervorheben, dass in derartigen Phenoläthern sich die beiden Gruppen:



durchaus verschieden verhalten, insofern als nur die erstere zur Wasserstoffannahme befähigt ist.

Genau so liegt die Sache beim Anethol. Während dieses leicht Wasserstoff aufnimmt, verhält sich das ihm isomere Esdragol bei der Reduction mit Natrium und Alkohol indifferent.



konnte leicht aus dem Esdragonöl (Ol. dracunculi, Schimmel & Co.) herausfractionirt werden. Es sott bei 214—215° und war in dem untersuchten Oele zu ca. 40 pCt. enthalten.

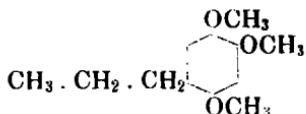
30 g Esdragol wurden mit 30 g Natrium und 300 g Aethylalkohol energisch behandelt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols aus der mit Wasser versetzten Lösung wurden 20 g eines Oeles vom Sdp. 212—216° zurück erhalten.

Da der Siedepunkt zur Beurtheilung der Frage, ob Wasserstoffaufnahme stattgefunden hatte, nicht entscheidend war (der Methyläther des Propylphenols siedet ebenfalls bei dieser Temperatur), so wurde die Fraction mit alkoholischem Kali unter Rückfluss gekocht, um vorhandenes Esdragol in Anethol überzuführen. Es liess sich leicht Anethol in reinem Zustande daraus erhalten. Ein Theil der Fraction wurde mit Schwefelsäure behandelt. Es gab keine Spur einer Sulfosäure, sondern verharzte vollkommen.

Das Esdragol ist also im Gegensatz zum Anethol der directen Wasserstoffsauhnahme nicht fähig; dadurch ist ein weiterer Nachweis der Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ in demselben erbracht.

Das Asaron hingegen verhält sich wieder wie das Anethol. Es ist vor Kurzem von Gattermann¹⁾ synthetisch dargestellt worden und dadurch in Bezug auf seine Constitution sichergestellt.

Reducirt man das Asaron mit Natrium und Alkohol, so nimmt es zwei Wasserstoffatome auf und geht in einen Propyl-oxyhydrochinon-trimethyläther der Formel:



über. Es enthält eben, wie das Anethol, die Gruppe $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$.

Der Phenoläther ist ein farbloses, geruchloses, ziemlich dünnflüssiges Oel, das im Vacuum bei 38 mm von 159—160°, bei gewöhnlichem Druck von 258—260° siedet. Beim Abkühlen mit Kohlensäure und Aether erstarrt es zu einer festen Krystallmasse, die unterhalb 0° wieder schmilzt. Specif. Gewicht 1.038 $^{160}_{40}$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 68.5, H 8.5.

Gef. » 68.8, » 8.4.

Ein unreines Dihydroasaron vom Sdp. 260—274° haben Ciamician und Silber²⁾ erhalten.

Soweit mir bekannt, ist die leichte Addition von Wasserstoff an Aethylenbindungen bisher nur bei Phenoläthern beobachtet worden, wie sie uns die Natur bietet.

Es bleibt die Frage offen, ob allgemein in Benzolderivaten die Gruppe $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ reducierbar ist und sich in dieser Hinsicht anders verhält als die Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$.

¹⁾ Diese Berichte 32, 289.

²⁾ Diese Berichte 23, 2394.

Leider sind die betreffenden Verbindungen, diejenigen der Styrolreihe, recht schwer zu erhalten und verhältnismässig wenig gekannt.

Es hat daher einiger Vorarbeiten bedurft, einen gangbaren Weg zur Darstellung derselben zu finden. Da derselbe gefunden ist, so werde ich bald Weiteres berichten.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

225. W. Markownikoff: Einwirkung von Salpetersäure und Nitroschwefelsäure auf verschiedene Grenzkohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 8. Mai.)

Die hier kurz mitgetheilten Untersuchungen¹⁾ waren, mit Ausnahme der Prüfungen der quaternären Paraffine, schon abgeschlossen, als wir aus dem Berichte der Londoner chem. Gesellschaft vom November erfuhren, dass die Einwirkung der Salpetersäure auf die Isoparaffine von Hrn. Fr. Francis und S. Joung studirt worden ist. Das veranlasste uns, die Publication in deutscher Sprache so lange zu verschieben, bis wir uns wenigstens einen Kohlenwasserstoff von der Formel CR₄ verschaffen konnten.

Ohne die Priorität der HHrn. Francis und Joung zu berühren, halten wir es nicht für unnöthig, unsere Resultate zusammen zu fassen, da sie Substanzen verschiedener Structur betreffen und einige allgemeine theoretische Fragen beantworten, welche Francis und Joung in ihren Untersuchungen nicht berührt haben. Unsere Beobachtungen betreffs der Salpetersäure und Isoparaffine, sind auch etwas von denen der genannten Chemiker abweichend.

Unter den Grenzkohlenwasserstoffen verstehen wir ausser Paraffinen auch die Polymethylene C_nH_{2n}, die condensirten Polymethylene oder Polynaphtene, wie Dinaphlene C_nH_{2n-2} = C_nH_{2n-1} — C_nH_{2n-1}, Trinaphlene C_nH_{2n-4} = C_nH_{2n-1}C_nH_{2n-2}C_nH_{2n-1} u. s. w. Diese, unter Ausscheidung von zwei oder vier Wasserstoffatomen aus zwei oder drei Molekülen gebildeten Naphtene sind auch gesättigte Verbindungen. Sie sind bis jetzt nur durch zwei Körper repräsentirt: das bei 271.5 — 274.5° siedende Diocantanaphten C₁₆H₃₀²⁾ und das unlängst von J. Kursanoff³⁾ erhaltene, bei 234 — 236° siedende und in der Kälte krystallinische Dihexanaphten C₁₂H₂₄. Diese Polyverbindungen befinden sich in dem hochsiedenden Theile der kaukasischen Naphta, in den Solar- und Schmier-Oelen.

¹⁾ Eine ausführliche Beschreibung ist an die Redaction des Journal f. pr. Chemie gerichtet und theilweise schon im J. R. Ph.-Ch. Ges. publicirt, 31, 47.

²⁾ Journ. russ. ph.-ch. Ges. 20, 117 (II).

³⁾ ib. 30, 285 (II).