190. S. Danilow und E. Venus-Danilowa: Über die Beziehungen zwischen dem *asymm.* Methyl-phenyl-äthylen-glykol und den ihm entsprechenden Anhydro-Formen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Staatsuniversität zu Leningrad.]

(Eingegangen am 21. Februar 1927.)

Die Untersuchungen der letzten Jahre über die Dehydration der α-Glykole führten zu sehr interessanten Ergebnissen hinsichtlich der Veränderlichkeit des Reaktionsverlaufs im Zusammenhange mit der Struktur des Glykols und mit den Dehydrations-Bedingungen. Im besonderen ergab sich, daß die Wasser-Abspaltung bei den α-Glykolen mit aromatischen Radikalen gleichzeitig verschiedene Carbonylverbindungen liefert, wobei es zum Skelettumbau und zur Wanderung von Radikalen kommt. Vor einigen Jahren hat nun Jeanne Lévy[1]) die Ansicht geäußert, daß die Anwesenheit von Phenyl notwendig sei, um eine solche Wanderung nicht nur bei ditertiären, sondern auch bei den anderen Arten von Glykolen hervorzurufen. Frl. Lévy erklärt diesen Einfluß des Phenyls durch eine große, gerade diesem Radikal eigene Valenz-Beanspruchung. Demgegenüber erschien es durchaus notwendig, ein allgemeines Kennzeichen aufzufinden, das die Voraussage ermöglichte, in welchen Fällen die Dehydratation der α-Glykole unter Veränderung des Skelettbaus und Wanderung der Radikale vor sich geht. Wie schon seinerzeit bemerkt wurde[2]), kommt es hierbei, falls die im Molekül vorhandenen Radikale sich durch ihre Natur scharf unterscheiden[3]), höchst wahrscheinlich zur Entstehung einer bunten Mischung von Carbonylverbindungen. Als Kriterium der Verschiedenheit von Radikalen kommt ihre Valenz-Beanspruchung oder, besser gesagt, ihre Fähigkeit, Säuren zu bilden, in Betracht, die man aus dem Vergleich des elektrischen Molekularleitvermögens der entsprechenden einbasischen Säuren ableiten kann[4]).

Je größer die Affinität der im Molekül enthaltenen Radikale ist, desto schwerer lassen sich die durch Wanderung der Radikale entstehenden Dehydratationsprodukte isolieren. Natürlich spielen bei der Bildung eines Gemisches von Anhydroprodukten primäre, sekundäre und tertiäre Alkoholgruppen, sowie die Beziehungen zwischen den einzelnen Radikalen eine nicht unwesentliche Rolle.

Vor den Untersuchungen von Meerwein[5]) war wohl allgemein die Meinung verbreitet, daß die Dehydratation der α-Glykole nur zu einer

[1]) Bull. Soc. chim. France [4] **33**, 1655 [1923].

[2]) Danilow, Vortrag auf dem IV. Mendelejew-Kongreß [1925]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **58**, 149 [1926].

[3]) Die Reihenfolge der Radikale, die nach verschiedenen Methoden ermittelt worden ist, stimmt nicht ganz überein; vergl. v. Braun und Moldaenke, B. **56**, 2165 [1923]. Die Valenz-Beanspruchung der Radikale kann z. B. nach S. Danilow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **52**, 413 [1920], durch Oxydation oder durch Spaltung der Ketone mittels Kalilauge bestimmt werden.

[4]) Ganz vor kurzem ist im C. **1926**, II 875, ein Referat über eine Arbeit von A. Steopoe erschienen, in welcher ebenfalls die Valenz-Beanspruchung der Radikale mit dem elektrischen Leitvermögen der Säuren in Zusammenhang gebracht wird, wie dies schon früher von Danilow (l. c.) ausgesprochen worden ist.

[5]) A. **396**, 252 [1913]. — Vergl. auch Montagne, Rec. Trav. chim. Pay-Bas **26**, 253 [1907].

Carbonylverbindung, d. h. zu dem entspr. Aldehyd oder Keton, führe. Bald ergab sich jedoch, daß außer diesen Aldehyden bzw. Ketonen noch kompliziertere Produkte entstehen, die sich dann teilweise unter Anwendung schärferer Bedingungen ebenfalls in Aldehyde oder Ketone verwandeln lassen. Die bei den Pinakonen und Hydro-benzoinen stattfindenden Umwandlungen, wie überhaupt die Unklarheiten des Dehydratations-Mechanismus bei den α-Glykolen, führten zur Annahme bzw. Auffindung verschiedener Reaktions-Zwischenprodukte (α-Pinakoline). Wiederholt ist der Dehydratations-Mechanismus der α-Glykole durch eine intermediäre Bildung von Oxyden[6]) erklärt worden, die, wie längst bekannt, sich leicht zu Aldehyden oder Ketonen isomerisieren. Eine Zeitlang haben dann Tiffeneau[7]) und unlängst teilweise auch Frl. Lévy[8]) die Dehydratation der α-Glykole durch eine intermediäre Bildung von substituierten Diäthylenäthern erklärt, denen schon Al. Faworsky[9]) große Aufmerksamkeit gewidmet hat (Oxoniumverbindungen des Diäthylenäthers). Schließlich kamen Tiffeneau und auch andere Autoren zu der Überzeugung, daß die Dehydratation der α-Glykole zu den Reaktionen erster Ordnung gehöre; als Zwischenprodukte nahmen sie „desorganisierte Moleküle" (Tiffeneau) an, welche für kurze Zeit bei der Wasser-Abspaltung aus dem Glykol entstehen sollen.

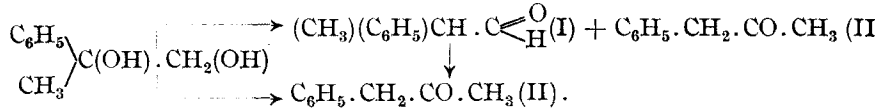
Das im Folgenden mitgeteilte experimentelle Material enthält Untersuchungen über die Beziehungen, welche zwischen dem *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykol und seinen Anhydro-Formen (Oxyd, Aldehyd, Keton und substituierter Diäthylenäther) beobachtet wurden. Es ließ sich voraussehen, daß gerade ein Glykol von der Formel $(CH_3)(C_6H_5)C(OH).CH_2.OH$ besonders leicht einen Umbau seines Kohlenstoff-Skelettes erleiden würde, weil hier eine Iso-Struktur und gleichzeitig eine Methyl- und eine Phenylgruppe vorhanden sind; denn diese beiden Radikale gehören wegen ihrer ungleichen Valenz-Beanspruchung zu verschiedenen Gruppen, falls man das elektrische Molekularleitvermögen der Benzoe- und Essigsäure in Betracht zieht. Wir untersuchten deshalb von diesem Gesichtspunkt aus das Verhalten des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyds, sowie die Dehydratation des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykols unter verschiedenen Bedingungen und die Isomerisation des Methyl-phenyl-acetaldehyds zum Methyl-benzyl-keton. Als Nebenprodukt erhielten wir den substituierten Diäthylenäther des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykols. Es stand zu erwarten, daß ein Vergleich aller dieser verschiedenen Anhydro-Formen auch einige Aufklärungen über den Dehydratations-Mechanismus der α-Glykole liefern würde.

Am Beispiel der Dehydratation des Phenyl-hydrobenzoins und der Isomerisation des Triphenyl-acetaldehyds zum Phenyl-desoxybenzoin hatte Danilow[10]) bereits als erster gezeigt, daß die Carbonylverbindungen, die bei der Dehydratation der α-Glykole entstehen, zur Isomerisation befähigt sind, und daß diese Isomerisation, je nach der Konzentration der angewandten Säure, in engem Zusammenhang mit dem ver-

[6]) Krassusky, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 554 [1902].
[7]) Ann. Chim. Phys. [8] **16**, 243 [1909].
[8]) Bull. Soc. chim. France [4] **29**, 865 [1921].
[9]) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 741 [1906].
[10]) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **49**, 282 [1917], **51**, 111 [1919].

schiedenartigen Verlaufe der Dehydratation steht. Später wurde dann auch das Cyclohexyl-hydrobenzoin[11]) in der gleichen Richtung ausführlich untersucht und die Isomerisierbarkeit der trisubstituierten Acetaldehyde von uns beim Trimethyl-acetaldehyd[12]) bewiesen. In einigen anderen Fällen sind diese Beobachtungen auch von Tiffeneau und Orechow[13]) bestätigt worden. Weiterhin zeigte sich dann, daß auch disubstituierte Acetaldehyde[14]) und cyclische Aldehyde[15]) der Polymethylen-Reihe sich in Ketone verwandeln lassen. Diese Tatsache ist in Zusammenhang mit dem Verlauf der Dehydratation der entsprechenden α-Glykole zu stellen (vergl. z. B. die Dehydratation von Hydro-benzoin und Hydro-anisoin[16])). Die Isomerisation des Methyl-phenyl-acetaldehyds zum Keton und der je nach den Versuchs-Bedingungen verschiedene Verlauf des Dehydratations-Prozesses beim *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykol haben dann in jeder Hinsicht die bei den Untersuchungen über die Isomerisation von Diphenyl- und Di-*p*-tolyl-acetaldehyd (l. c.) ausgesprochenen Vermutungen als zutreffend erwiesen.

Je nach den Bedingungen entsteht bei der Wasser-Abspaltung aus dem *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykol hauptsächlich Methyl-phenyl-acetaldehyd (I) oder Methyl-benzyl-keton (II) bzw. ein Gemisch dieser Carbonylverbindungen. Dabei zeigte sich, daß der Methyl-phenyl-acetaldehyd unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure, sowie beim Erhitzen mit Sublimat-Lösung sich zu Methyl-benzyl-keton isomerisiert, d. h. zu demjenigen Keton, welches mit zunehmender Säure-Konzentration im Gemisch der Dehydratations-Produkte des Glykols vorzuherrschen beginnt:



Beim Erhitzen von Methyl-phenyl-acetaldehyd-Semicarbazon mit 50-proz. Schwefelsäure entsteht ebenfalls Methyl-benzyl-keton, während 15-proz. Schwefelsäure das Semicarbazon lediglich zum Aldehyd hydrolysiert.

Die Dehydratation des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykols ist schon früher von anderen Autoren durchgeführt worden[17]). In diesen Fällen wurde aber das Glykol mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und nur der Aldehyd und ein bimolekulares Produkt isoliert. Wir haben dagegen zum ersten Male die je nach den Dehydratations-Bedingungen verschiedenen Carbonylverbindungen aus dem Methyl-phenyl-äthylenglykol isoliert und außerdem die Isomerisierbarkeit des Methyl-phenyl-acetaldehyds zum Methyl-benzyl-keton bewiesen.

Die Isomerisation der Carbonylverbindungen bietet Veranlassung, die Frage aufzuwerfen, welche Rolle die Oxyde bei der Dehydratation der

[11]) S. Danilow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **58**, 129 [1926]; B. **59**, 377 [1926].

[12]) S. Danilow und E. Venus-Danilowa, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **57**, 347 [1925]; B. **59**, 377 [1926].

[13]) Compt. rend. Acad. Sciences **182**, 67 [1926].

[14]) S. Danilow und E. Venus-Danilowa, B. **59**, 1032 [1926]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **57**, 428 [1925], **58**, 957 [1926].

[15]) S. Danilow und E. Venus-Danilowa, Protokoll d. Sitzung d. Russ. phys.-chem. Ges. vom 10. Januar 1926.

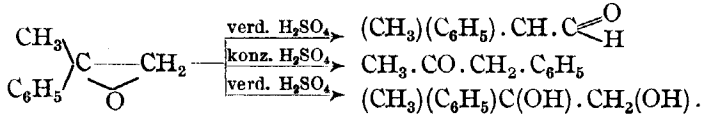
[16]) Tiffeneau und Orechow, Bull. Soc. chim. France [4] **33**, 1832 [1923].

[17]) Stoermer, B. **39**, 2297 [1906]; Tiffeneau, Ann. Chim. Phys. [8] **10**, 343.

α-Glykole spielen. Da diese Oxyde sich leicht zu Aldehyden und Ketonen isomerisieren, so war es von vornherein sehr wahrscheinlich, daß der Dehydratations-Prozeß unter Bildung von solchen Oxyden verlaufen würde, und dementsprechend war es auch von großem Interesse, das Oxyd und den Aldehyd miteinander zu vergleichen und ihr Verhalten gegen saure Agenzien zu untersuchen.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir das *asymm.* Methyl-phenyl-äthylen, welches wir nach der Methode von N. Prileschajew in ein Oxyd verwandelten, das als verschieden von dem entsprechenden Aldehyd und Keton erkannt wurde. Das *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyd liefert schon bei 2-maliger Destillation unter gewöhnlichem Druck, sowie beim Erhitzen in Gegenwart von verdünnter Säure sehr leicht den Methyl-phenyl-acetaldehyd. Bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure isomerisierte es sich zum Methyl-benzyl-keton, welches auch aus *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykol bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure entsteht. In Gegenwart von kalter, stark verdünnter Säure hydratisiert sich das Oxyd dagegen zu *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykol. Dieser Fall zeigt, daß auch aliphatisch-aromatische Oxyde sich in Gegenwart von Katalysatoren (Mineralsäuren) zu Glykolen hydratisieren lassen.

Die von uns erzielten Umwandlungen des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyds erläutert das folgende Schema:



In mäßig sauren Medien entsteht aus dem Glykol, wie auch aus dem Oxyd, der substituierte Diäthylenäther (s. w. u.) neben komplizierten Kondensationsprodukten des Methyl-phenyl-acetaldehyds. Die Bildung der letzteren vermindert die Ausbeute an Carbonylverbindungen bei der Isomerisation des Oxyds und des Methyl-phenyl-acetaldehyds.

Das *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyd ist auf andere Weise bereits von Claisen[18]), Klages[19]) und Tiffeneau[20]) dargestellt worden. Diese Autoren isomerisierten das *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyd ebenfalls zum Methyl-phenyl-acetaldehyd. Tiffeneau[21]) hat bei der Synthese des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykol-Monochlorhydrins auch das Methyl-benzyl-keton erhalten.

In keinem Fall, weder bei der Dehydratation, noch bei der Isomerisation des Aldehyds, ist es uns gelungen, die Entstehung des isomeren Äthyl-phenyl-ketons zu konstatieren: stets erhielten wir statt seiner das Methyl-benzyl-keton. Bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure unter Kühlung verändert sich das Äthyl-phenyl-keton nicht; auch das ihm entsprechende Semicarbazon liefert beim Erhitzen mit 60-proz. Schwefelsäure oder beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure unter Kühlung nur das Keton zurück[22]), und ganz analog verhält sich das Semicarbazon des Methyl-benzyl-ketons beim Erhitzen mit 60-proz. Schwefelsäure.

---

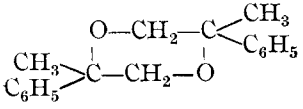
[18]) B. **38**, 705 [1905]. [19]) B. **38**, 197 [1905].

[20]) Ann. Chim. Phys. [8] **10**, 192. [21]) Compt. rend. Acad. Sciences **137**, 989.

[22]) vergl. S. Danilow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **58**, 146 [1926]; B. **59**, 380 [1926]; Al. Faworsky und A. Tschiligaren, Compt. rend. Acad. Sciences **182**, 221 [1926].

Schon vor längerer Zeit wurde beobachtet, daß bei der Synthese und bei der Dehydratation des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykols[23]), sowie bei der Behandlung des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyds mit Natriumbisulfit[24]) ein öliges, anscheinend dimeres Produkt entsteht, dem die Struktur eines substituierten Diäthylenäthers des Methyl-phenyl-äthylenglykols zugeschrieben wurde. Auch bei unseren Untersuchungen entstand diese Substanz nicht nur bei der Dehydratation des Glykols, sondern auch bei der Darstellung des Oxyds, falls dieses mit sauren Dämpfen in Berührung kam. Im letzteren Falle hydratisierte sich das Oxyd wahrscheinlich zunächst zu dem entsprechenden Glykol, welches dann bei der Destillation in Gegenwart von geringen Mengen Säure den Diäthylenäther lieferte.

Analyse und chemisches Verhalten dieser Substanz weisen darauf hin, daß ihr nebenstehende Formel zukommt. Beim Auflösen in konz. Schwefelsäure verändert sie sich nicht; verd. Säuren spalten sie beim Erhitzen zu Methyl-phenyl-acetaldehyd auf. Nicht uninteressant ist, daß sich aus diesem öligen Produkt eine feste Hydrat-Form mit konstantem Schmelzpunkt erhalten läßt. Al. Faworsky hat, wie schon erwähnt (S. 1051), aus Äthylenäthern dieser Art Molekülverbindungen mit Mineralsäuren usw. gewonnen.



Obgleich nun diese substituierten Äthylenäther der α-Glykole sich unter gewissen Bedingungen in Carbonylverbindungen verwandeln, so folgt daraus noch nicht, daß die Dehydratation der α-Glykole unter intermediärer Bildung solcher Äther verläuft. Die Bildung dieser Äther muß man vielmehr in Zusammenhang mit anderen Nebenreaktionen bei der Dehydratation der α-Glykole betrachten, z. B. mit der Bildung von Kohlenwasserstoffen und ungesättigten Alkoholen. Die Entstehung der Carbonylverbindungen, Diäthylenäther und Alkylene bei der Dehydratation von α-Glykolen gehört zu den selbständigen Richtungen, in welchen die betr. Reaktionen verlaufen können.

Welche Rolle spielen nun die Oxyde bei der Dehydratation der α-Glykole? Verschiedene Autoren[25]) nahmen an, daß solche Oxyde als Zwischenprodukte bei der Dehydratation auftreten. Aus der Tatsache, daß diese Oxyde sich in Gegenwart von Mineralsäuren sehr leicht hydratisieren und aliphatische Oxyde sich im ganzen schwer isomerisieren, folgt, daß der Übergang der Oxyde in Glykole ein natürlicherer Prozeß ist, als der Reaktionsverlauf im umgekehrten Sinne. Ferner könnte man wegen der leichten Umwandlung der Oxyde in Glykole und der Isomerisation zu Carbonylverbindungen annehmen, daß sich bei Gegenwart von sauren Agenzien zwischen dem Oxyd und dem Glykol ein Gleichgewicht Oxyd $\rightleftharpoons$ Glykol einstellt, welches sich je nach der Säure-Konzentration und der Temperatur in der einen oder der anderen Richtung zu verschieben vermag; bei genügender Säure-Konzentration isomerisiert sich das Oxyd dann weiter zum Aldehyd oder Keton. Dieser Annahme widerspricht jedoch die Tatsache, daß es nicht gelungen ist, bei der Behandlung der Glykole mit sauren Agenzien das Oxyd zu isolieren. Deshalb muß man die Möglichkeit offen lassen, daß die Dehydratation der α-Glykole

[23]) Stoermer, B. **39**, 2299 [1908].
[24]) Cohen, Marshall, Woodman, Journ. chem. Soc. London **107**, 897 [1915].
[25]) Krassusky, l. c.; Nef, A. **335**, 245.

in Gegenwart von sauren Agenzien ohne Zwischenbildung von Oxyden verläuft, und daß nur ein Übergang vom Oxyd zum Glykol stattfindet. Das ablehnende Verhalten der Chemiker in den letzten 15 Jahren gegenüber einer Erklärung der Dehydratations-Reaktion durch Annahme von Zwischenverbindungen hat also seinen berechtigten Grund. Das Schema von Tiffeneau[26]), welches mit den „desorganisierten Molekülen" operiert, bedeutet denn auch einen großen Fortschritt auf diesem Gebiete, nur muß man hierbei die Bildung von Molekülverbindungen der Substanz mit den Reagenzien in Erwägung ziehen. Denn die Untersuchungen haben in der Tat erwiesen, daß die Umwandlungen der α-Glykole und der ihnen entsprechenden Anhydro-Formen unter Mitwirkung von sauren Agenzien verlaufen, die mit dem Glykol und den Reaktionsprodukten Molekularverbindungen liefern. Die Rolle der letzteren bei der Dehydratation von Alkoholen und Glykolen wurde seinerzeit von Al. Faworsky[27]) besonders hervorgehoben, welcher sie als Oxoniumverbindungen auffaßte. Diese Molekülverbindungen werden sich dann bei fortgesetzter Behandlung mit dem Reagens, sowie bei Temperatur-Erhöhung in dieser oder jener Richtung weiter verändern.

Es entsteht nun die Frage, was diese Zwischenverbindungen in Wirklichkeit vorstellen. In der obigen Entwicklung der Ansichten über die Dehydratation der α-Glykole sind bereits die positiven und die negativen Seiten der Hypothese bezüglich der Reaktions-Zwischenprodukte hervorgehoben. Diejenigen Produkte, welche bei der Dehydratation in Gegenwart von sauren Agenzien bisher als Zwischenprodukte aufgefaßt worden sind, wurden jedoch entweder nicht isoliert (z. B. Verbindungen mit Trimethylenring, Oxyde), oder sie stellten gleichwertige Reaktionsprodukte dar (Carbonylverbindungen, Diäthylenäther, Kohlenwasserstoffe, ungesättigte Alkohole); zum Teil erschienen sie auch als Produkte weiterer Reaktionen der entstandenen Verbindungen miteinander bzw. mit dem Ausgangsglykol (Acetale), oder endlich als Produkte der Polymerisation der Carbonylverbindungen (Kondensation der Aldehyde). Die Auffindung des Zwischenproduktes erklärt zwar oft erst die Konstitution und die Zusammensetzung gewisser Verbindungen, welche durch Synthese oder Zersetzung des zunächst entstandenen Stoffes gebildet worden, andererseits aber ergibt das bloße Vorhandensein irgendeines Produktes noch keinen stichhaltigen Grund dafür, es als Zwischenprodukt zu erklären. Es ist dies ein Fehler, der bei der Erklärung der Dehydratations-Reaktionen von α-Glykolen allerdings schon oft gemacht wurde.

Außer den verschiedenen Faktoren, die auf den Dehydratations-Verlauf Einfluß haben, wie: 1. primäre, sekundäre und tertiäre Hydroxylgruppen, 2. Verzweigung der Kette, 3. Natur der Radikale, 4. Molekülverbindungen, 5. Temperatur und sonstige Dehydratations-Bedingungen, muß man nun auch die Energetik der beobachteten Umwandlung in Betracht ziehen. In Bezug auf die Richtung, welche chemische Reaktionen einschlagen, kann man im allgemeinen zwei Grundtendenzen beobachten: Entweder verwandelt sich das System der reagierenden Substanzen in solche Produkte, welche bei

[26]) Ann. Chim. Phys. [8] **10**, 376.

[27]) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1559 [1913]. Nach der Ansicht von Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, S. 26 [1922], wäre es richtiger, diese Verbindungen als Molekülverbindungen zu betrachten.

der gegebenen Temperatur, der Konzentration usw. am beständigsten sind, oder es entsprechen, umgekehrt, den gegebenen Bedingungen (Konzentration des Reagenses, Temperatur usw.) ein oder mehrere Produkte, von denen einige unter diesen Bedingungen entweder labil oder aber stabil sind. Mit einem Wort: Falls man den Einfluß der äußeren Energie ausschließt, verwandelt sich das System in ein solches, bei welchem der III. Hauptsatz der Thermodynamik (die Regel von Berthelot) am besten zur Geltung kommt, d. h. als am labilsten erweisen sich solche Verbindungen, welche die größte Verbrennungswärme aufweisen und reichlicher mit Energie versehen sind.

Aber neben dieser Tendenz, welche das Hauptgewicht auf die gesamten Umwandlungen legt, kann auch eine stufenweise Umwandlung ihren Einfluß ausüben, wie dies sehr oft auf dem Gebiete der organischen Chemie beobachtet wird. Diese Tendenz ist von Ostwald in dem „Stufengesetz" zum Ausdruck gebracht worden. Wenn also die Zuführung von Energie von außen und die übrigen Bedingungen (Konzentration, Löslichkeit usw.) die beiden angegebenen Tendenzen nicht zu stark verzerren, so entspricht die Umwandlung der Ausgangsstruktur einer energetischen Reihe von Produkten. In dieser Reihe besitzt jedes nächstfolgende Produkt weniger Energie, als das vorhergehende. Jedoch lassen sich für jedes Produkt Bedingungen auffinden, unter welchen es beständig sein kann. Unter gewissen Bedingungen können sogar die oben erwähnten Molekülverbindungen mit dem Reagens isoliert werden; doch gehen sie schon bei Veränderung nur einer dieser Bedingungen, wie z. B. bei Temperatur-Erhöhung, entweder in das eine oder das andere Produkt ihrer energetischen Reihe über. So zeigen z. B. die Aldehyde eine höhere Verbrennungswärme als die Ketone, und deshalb stellt die Umwandlung der Aldehyde in Ketone einen natürlichen Prozeß dar.

Es ist wahrscheinlich, daß, abgesehen von den Cannizzaro-Reaktionen und der unmittelbaren Oxydation zu Säuren, die Umwandlungs-Prozesse der Aldehyde unter biologischen Bedingungen ebenfalls zur Bildung von Ketonen führen werden.

Als Orientierungs-Hypothese kann man demgemäß annehmen, daß in einem sauren Medium die Glykole (mit Ausnahme der Pinakone) zuerst Aldehyde liefern werden, die sich dann verschiedenartig weiter umwandeln und sich teilweise zu Ketonen isomerisieren, wobei sie zunächst mit dem Reagens Molekülverbindungen eingehen.

Die Umwandlung der α-Glykole in Aldehyde steht im Zusammenhang mit den Eigenschaften der Oxyverbindungen, sich in solcher Richtung zu verändern, daß ein Teil des Moleküls reduziert und ein anderer oxydiert wird. Auf die Bedeutung dieser Oxydations-Reduktions-Prozesse bei den α-Glykolen haben in letzterer Zeit Al. Faworsky und unabhängig von ihm Michajlenko[28]) hingewiesen.

Die Molekülverbindungen der Glykole mit dem Reagens wandeln sich allgemein zunächst in der Weise um, daß sich ein Hydroxyl des Glykols zu demjenigen Kohlenstoffatom hinbegibt, welches mit dem zweiten Hydroxyl verbunden ist. Auf diese Weise oxydiert sich ein Teil des Moleküls, während der andere sich reduziert. Die Hydroxyle wandern hierbei in der Weise, daß

[28]) Wissenschaftl.-techn. Arbeiten d. Republ. **20**, 141, 165 [1925]; vergl. A. Faworsky und A. Tschilingaren, l. c.

Vers.-Nr.	Ausgangsmaterial	Bedingungen	Erhaltenes Produkt	Ausbeute in Proz.
1	Oxyd	Verd. HCl (3—4 %); zugeschmolz. Rohr, in der Kälte	Glykol	100%
2	,,	Destillation bei Atm.-Druck, Tonplatte	Aldehyd	91 %
3	,,	verd. H_2SO_4, Bimsstein, Erhitzen auf 140—150°, 20 Min.	,,	64 % + Diäthylenäther
4	,,	konz. H_2SO_4, bei —15°	Methyl-benzyl-keton	45 % + Kondensat.-Prodd.
5	Glykol	20-proz. H_2SO_4, Sieden, 2 Stdn.	Aldehyd	80 % + Diäthylenäther
6	,,	wasser-haltig. Oxalsäure; Erhitzen auf 115°, 3 Stdn.	,,	82 %
7	,,	50-proz. H_2SO_4; Erhitzen auf 50° bis 55°, $1\frac{1}{2}$ Stdn.	Aldehyd + Methyl-benzyl-keton	2 : 1
8	,,	konz. H_2SO_4, bei —15°	Methyl-benzyl-keton	48 % + Kondensat.-Prodd.
9	Aldehyd	konz. H_2SO_4, bei —16°	,,	48 % + Kondensat.-Prodd.
10	,,	,,	,,	62 %
11	,,	50-proz. Alkohol + 0.1 Tl. $HgCl_2$, Wasserbad, $1\frac{1}{2}$ Stdn.	Aldehyd + Methyl-benzyl-keton	Aldehyd + 10 % Methyl-benzyl-keton
12	,,	75-proz. Alkohol, theoret. Menge $HgCl_2$, Wasserbad, $4\frac{1}{2}$ Stdn.	Methyl-benzyl-keton + Aldehyd	80 % Methyl-benzyl-keton
13	Semicarbazon des Aldehyds	50-proz. H_2SO_4, Erhitzen auf 145°, 2 Stdn.	Methyl-benzyl-keton	46 %
14	,,	15-proz. H_2SO_4, Sieden, $1\frac{1}{2}$ Stdn.	Aldehyd	65 % + Kondensat.-Prodd.
15	Äthyl-phenyl-keton	konz. H_2SO_4, bei —10°	ohne Veränderung	—
16	Semicarbazon des Äthyl-phenyl-ketons	konz. H_2SO_4, bei 0°	Äthyl-phenyl-keton	—
17	,,	50-proz. H_2SO_4	,,	—
18	Diäthylenäther	konz. H_2SO_4, bei —17°	ohne Veränderung	—
19	,,	verd. HCl, Erhitzen auf 180°, 3 Stdn.	Aldehyd	—

nach Möglichkeit Aldehyde entstehen können. Im allgemeinen läßt sich mithin — abgesehen von den Molekülverbindungen — die Umwandlung der α-Glykole durch das Schema von Markownikow[29]) ausdrücken:

$$>C(OH)-C(OH)< \longrightarrow >C-C<^{OH}_{OH}.$$

Die entstandene Molekülverbindung des Aldehyds mit dem Reagens liefert dann ihrerseits je nach den Bedingungen den Aldehyd oder verwandelt sich in ein Keton. Bei einiger Konzentration des Reagenses ist auch der Fall möglich, daß die Molekülverbindung des Glykols sich direkt in ein Keton umwandelt (z. B. bei Verwendung von konz. Schwefelsäure). Die hohe Konzentration des Reagenses befördert die sofortige Wasser-Abspaltung, wobei das Hydroxyl, je nach dem Radikal des Glykols, sich von dem einen oder dem anderen Kohlenstoffatom loslöst. In solchem Falle bilden sich mit oder ohne Wanderung der Radikale hauptsächlich Ketone.

Bei schwachen Konzentrationen des Reagenses verwandelt sich die gebildete Molekülverbindung aus Glykol und Reagens unter Wanderung der Hydroxyle nach dem Schema vor Markownikow unter Mitwirkung der Molekülverbindungen. Bei Gegenwart von verd. Säuren verwirklicht sich teilweise also das von Meerwein[30]) für die Pinakolin-Umlagerungen unter Berücksichtigung der Ionen angegebene Schema[31]):

$$\left[(CH_3)_2C-\underset{O.Ac}{C}(CH_3)_2\right]^{+}O.Ac^{-} \longrightarrow \left[(CH_3)_3C-\underset{O.Ac}{C}-CH_3\right]^{+}O.Ac.^{-}$$

Jedoch ist die Verbindung des Reagenses mit dem Glykol und seinen Anhydro-Formen lockerer als die von Meerwein angenommene „esterische". In konzentrierten Säuren sind die Komplexe komplizierter, wobei die ersten Moleküle des Reagenses, die in den Komplex eintreten, sich mit dem Glykol nach Art der Alkylschwefelsäuren verbinden.

Als Abschluß dieser Ausführungen sei (auf S. 1057) eine tabellarische Übersicht über die Ergebnisse unserer Versuche mit dem *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykol und seinen Anhydro-Formen angefügt.

Beschreibung der Versuche.

asymm. Methyl-phenyl-äthylen (Phenyl-2-propen-1), $CH_3.C(C_6H_5):CH_2$.

Zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs benutzten wir das Dimethyl-phenyl-carbinol[32]), welches seinerseits aus Acetophenon und Magnesium-jodmethyl synthesiert wurde. Da unangegriffenes Acetophenon schwer vom Alkohol und Kohlenwasserstoff trennbar ist, erscheint es zweckmäßiger, bei der Synthese fast das Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge $CH_3.MgJ$ anzuwenden, da nur in diesem Falle sämtliches Acetophenon in Reaktion tritt. Die Ausbeute an Carbinol ($Sdp._{22}$ 102°) erreicht dann fast 90% der Theorie.

---

[29]) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 928 [1902]; vergl. Lieben, Monatsh. Chem. **23**, 60. [30]) A. **435**, 190 [1924].

[31]) Die Frage nach der Konstitution der Molekülverbindungen lassen wir offen.

[32]) Klages, B. **31**, 1298 [1898], **35**, 2637 [1902]; Tiffeneau, Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 846 [1902].

Die Wasser-Abspaltung aus dem tertiären Alkohol mittels kryst. Oxalsäure (3 Gew.-Tle. $C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$ und 1 Gew.-Tl. Wasser) durch 3-stdg. Erhitzen bis auf 130° lieferte das *asymm.* Methyl-phenyl-äthylen mit 67% der theoretischen Ausbeute. Ein Teil der Masse siedete bedeutend höher als die Hauptmenge und bestand wahrscheinlich aus Polymerisationsprodukten des 2-Phenyl-propens. Nach mehrmaliger Destillation ging der erhaltene Kohlenwasserstoff unter 13 mm Druck bei 56° über.

Die Reinheit des Produktes wurde durch Bestimmung des spez. Gew. und durch Oxydation geprüft.

Spez. Gew. von Probe I ($Sdp._{18}$ 60.5—61.5°):

Sbst. $0^0 = 1.8589$ g, Sbst. $20^0 = 1.8326$ g.
H_2O $0^0 = 2.0046$ g, H_2O $20^0 = 2.0019$ g.
$d_0^0 = 0.9273$; $d_{20}^{20} = 0.9154$; $d_4^{20} = 0.9139$.

Spez. Gew. von Probe II ($Sdp._{17}$ 60—62°):

Sbst. $0^0 = 1.8586$ g, Sbst. $20^0 = 1.8298$ g.
H_2O $0^0 = 2.0046$ g, H_2O $20^0 = 2.0019$ g.
$d_0^0 = 0.9272$; $d_{20}^{20} = 0.9142$; $d_4^{20} = 0.9115$.

In der Literatur ist angegeben $d_0^0 = 0.9231$ (Tiffeneau) und $d_4^{24} = 0.9044$ (Klages).

Bei der 6-stdg. Oxydation von 5 g Methyl-phenyl-äthylen ($Sdp._{18}$ 60.5—61.5°) mit 9.7 g CrO_3, 40 g $KHSO_4$ und 17 ccm H_2O unter Erwärmen am Ende der Reaktion auf 50—53°, waren Essigsäure und Benzoesäure nicht nachzuweisen, sondern nur Ameisensäure und Acetophenon, welch letzteres als Semicarbazon (Schmp. 201°) 3.4 g wog. Ausbeute mithin 45% der Theorie.

asymm. Methyl-phenyl-äthylenoxyd.

Das Oxyd wurde nach N. Prileschajew[33]) durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs mittels Benzoyl-hydroperoxyds bereitet. Letzteres wurde nach der Methode von Jeanne Lévy[34]) dargestellt, d. h. Benzoylperoxyd wurde in Toluol-Lösung bei −8° mit Natriumäthylat behandelt, das entstandene Natriumsalz mit verd. Schwefelsäure zerlegt und das Benzoylhydroperoxyd mit kaltem Chloroform extrahiert. Bei sehr raschem Reaktionsverlauf und sorgfältiger Kühlung übertrifft die Ausbeute 95% der theoretischen.

Das *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyd erhält man nur in dem Falle mit dieser sehr guten Ausbeute, wenn man die Oxydation mit überschüssigem Benzoyl-hydroperoxyd unterhalb der Zimmer-Temperatur (0°) und unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln bei der Destillation des Oxyds ausführt. Falls bei der Destillation oder beim Aufbewahren saure Dämpfe mit dem Oxyd in Berührung kommen, ereignet es sich sehr leicht, daß ein Teil des Oxyds sich zum Aldehyd isomerisiert oder den substituierten Diäthylenäther des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykols (s. S. 1054) liefert, welcher durch Hydratation des Oxyds und darauf folgende Wasser-Abspaltung aus dem Glykol entstehen kann.

Als Beispiel eines gut gelungenen Versuches sei der folgende beschrieben, bei welchem sämtliche Operationen unter sorgfältigem Verschluß aller Apparate mit Chlorcalcium- und Ätzkali-Röhrchen durchgeführt und auch die Chloroform-Lösung des Benzoyl-hydroperoxyds unter Außenkühlung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet wurde: Zu 27 g des im doppelten Volumen getrockneten Chloroforms gelösten Kohlenwasserstoffs wurden aus

[33]) Dissertat. Organische Peroxyde [1912].
[34]) Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 1597 [1925].

einem Tropftrichter unter Umrühren und Kühlen mit Eis 983 ccm einer Chloroform-Lösung von Benzoyl-hydroperoxyd (4.95 g aktiver Sauerstoff, d. h. ein Überschuß von 25% über die Theorie) im Verlauf von $3^1/_2$ Stdn. zugefügt. Danach wurde das Gemisch etwa 24 Stdn. bei $+8^0$ stehen gelassen. Da eine Probe dann noch unzersetztes Benzoyl-hydroperoxyd enthielt, wurde das Oxyd erst nach weiteren 24 Stdn., als vollständige Zersetzung des Peroxyds festzustellen war, isoliert. Die Lösung wurde mit 3-proz. Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Das Chloroform wurde anfangs im Wasserbade, zuletzt im Vakuum abgetrieben und der Rückstand (31.5 g) unter vermindertem Druck destilliert, wobei kein Rest hinterblieb. Durch mehrmaliges Destillieren bei 14 mm Druck wurden 3 Fraktionen gewonnen:

1. 65—75° .... 2 g; 2. 75—81° .... 1.6 g; 3. 81—81.5° .... 24 g.

Die erste Fraktion enthielt etwas unangegriffenen Kohlenwasserstoff, die dritte reagierte weder mit fuchsin-schwefliger Säure, noch mit Bisulfit- oder ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung. Sie entspricht dem *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyd (Sdp. 81—81.5°, 14 mm). Die Ausbeute beträgt 80% der theoretischen.

Spez. Gew.: Sbst. $o^0 = 2.0936$ g, Sbst. $20^0 = 2.0659$ g.
H_2O $o^0 = 2.0139$ g, H_2O $20^0 = 2.0105$ g.
$d_0^0 = 1.0395$; $d_{20}^{20} = 1.0276$; $d_4^{20} = 1.0258$. $n_D = 1.52325$.

0.1195 g Sbst.: 0.3527 g CO_2, 0.0818 g H_2O. — 0.1038 g Sbst.: 0.3061 g CO_2, 0.0710 g H_2O.

$C_9H_{10}O$. Ber. C 80.60, H 7.46. Gef. C 80.49, 80.43, H 7.61, 7.61.

Molekularrefraktion: Ber. M.-R. $\frac{n^2-1}{n^2+2} = 39.82$ (Brühl-Conrad), 39.60 (Eisenlohr). Gef. M.-R. = 39.92.

Nach den Angaben von Tiffeneau[35]) siedet das *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyd unter 16 mm Druck bei 84—85°; spez. Gew.: $d_0^0 = 1.043$; $d_{26}^{26} = 1.024$; $n_D = 1.5161$.

Bei unvorsichtiger Behandlung des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylens mit Benzoyl-hydroperoxyd bildet sich ein Gemisch mehrerer Produkte, und man erzielt nur eine schlechte Ausbeute an Oxyd. Wahrscheinlich ist das Mißlingen einiger unserer Versuche durch Eindringen saurer Dämpfe in den Apparat hervorgerufen worden. Es wurden z. B. 20 g Kohlenwasserstoff ($Sdp._{18}$ 60.5—61.5°) in 30 ccm Chloroform gelöst und mit 1028 ccm einer Chloroform-Lösung von Benzoyl-hydroperoxyd (3.21 g aktiver Sauerstoff) ohne besondere Vorsichtsmaßregeln behandelt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Chloroform im Wasserbade abgetrieben, der Rückstand mit Sodalösung gewaschen, das Oxyd mit Äther ausgezogen, der Extrakt mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther entfernt und der Rückstand im Vakuum bei 9 mm Druck destilliert:

1. 49—58° .... 3 g; 2. 58—74° .... 0.7 g; 3. 74—76° .... 4 g;
4. 76—82° .... 0.4 g; 5. 82—98° .... 0.5 g. Rückstand .... dickes Öl.

Die Destillation wurde nicht bis zu Ende geführt, weil das Öl sich zu zersetzen begann. Die erste Fraktion enthielt hauptsächlich den unveränderten Kohlenwasserstoff. Die vierte und besonders die fünfte Fraktion reagierten mit Semicarbazid-Lösung und lieferten ein Semicarbazon, welches nach dem Umkrystallisieren aus 55-proz. Alkohol bei 152—152.5° schmolz.

[35]) Ann. Chim. Phys. [8] **10**, 175.

Für den Methyl-phenyl-acetaldehyd ist in der Literatur der $Sdp._{10}$ 91° und als Schmp. des Semicarbazons 153° angegeben.

Die dritte Fraktion wurde nochmals unter 9 mm Druck destilliert; sie siedete dann bei 75—75.5°, und ihre Elementaranalyse ergab Zahlen, die der Formel $C_9H_{10}O$ entsprechen. Ihr spez. Gew. kommt demjenigen des reinen *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyds nahe: Gef. $d_0^0 = 1.0370$; $d_{20}^{20} = 1.0272$; $d_4^{20} = 1.0254$.

Der ölige Destillations-Rückstand (6.5 g = 1/3 der ganzen Masse) entspricht dem schon mehrfach erwähnten bisubstituierten Diäthylenäther des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykols. Bei langem Stehen im offenen Gefäß in einem sehr feuchten Raum wurde die Masse allmählich fest und verwandelte sich dann beim Verreiben mit wenig Petroläther in ein krystallinisches Hydrat vom Schmp. 73°. Die nähere Beschreibung dieser Substanz findet sich weiter unten (S. 1067 ff).

Hydratation des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyds.

3.5 g Oxyd ($Sdp._{14}$ 81—81.5°) wurden mit 20 ccm verd. Salzsäure (20 ccm Wasser + 2 ccm Säure vom spez. Gew. 1.19) 3 Tage im zugeschmolzenen Rohr bei Zimmer-Temperatur stark geschüttelt, später mit Äther extrahiert und nach dem Trocknen über Natriumsulfat vom Äther befreit. Es hinterblieb ein öliger Rückstand, welcher mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung nicht reagierte, kein Semicarbazon bildete und bei der Destillation unter 11 mm Druck bei 149—150° siedete. Unter Eiskühlung und Reiben krystallisierte das Produkt vollständig. Schmp. 44°; leicht löslich in Äther und Alkohol, weniger in Wasser.

0.1148 g Sbst.: 0.2986 g CO_2, 0.0837 g H_2O. — 0.1206 g Sbst.: 0.3132 g CO_2, 0.0869 g H_2O.

$C_9H_{12}O_2$. Ber. C 71.05, H 7.90. Gef. C 70.94, 70.82, H 8.10, 8.01.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol (K = 50).

Substanz	Benzol	Δ	Gef. Mol.-Gew.
0.2002 g	17.14 g	0.40°	146
0.2002 g	21.47 g	0.33°	141.

$C_9H_{12}O_2$. Ber. Mol.-Gew. 152.

Diesen Angaben nach entspricht das Produkt dem *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykol[36]). Die Ausbeute beträgt 83% d. Th. Es lassen sich also auch aliphatisch-aromatische Oxyde, ebenso wie rein aliphatische, zu Glykolen hydratisieren.

Isomerisation von *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyd zu Carbonylverbindungen.

Das Oxyd wandelt sich je nach den Versuchsbedingungen in Methyl-phenyl-acetaldehyd oder in Methyl-benzyl-keton um. Vor jedem Versuch wurde es mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung, Semicarbazid-Lösung und fuchsin-schwefliger Säure auf Carbonylverbindungen geprüft, in allen Fällen aber mit negativem Resultat.

I. Versuch: 3 g Oxyd ($Sdp._{14}$ 81—81.5°) wurden unter gewöhnlichem Druck (769 mm) aus einem kleinen Kolben über einem Stückchen ausgeglühter Tonplatte destilliert. Die Flüssigkeit begann bei 192° zu sieden, dann stieg

[36]) Stoermer, B. **39**, 2297 [1906]. — Tiffeneau, Ann. Chim. Phys. [8] **10**, 343, **11**, 144; Compt. rend. Acad. Sciences **137**, 1261.

die Temperatur allmählich bis auf 200°. Erhalten wurden 2.5 g eines Produktes, das bei wiederholter Destillation unter denselben Bedingungen 2.1 g Substanz vom Sdp. 202—204° lieferte. Bei jeder Destillation hinterblieb ein geringer Rückstand als dicke, ölige Masse, die wahrscheinlich aus Kondensationsprodukten des Methyl-phenyl-acetaldehyds bestand. Das Destillat (Sdp. 202—204°) stellte reinen Methyl-phenyl-acetaldehyd dar, welcher alle Aldehyd-Reaktionen zeigte und ein Semicarbazon vom Schmp. 153° bildete.

In einem anderen Falle wurden aus 9 g Oxyd durch Destillation unter 766 mm Druck 8.2 g Aldehyd (Sdp. 202—203°, Ausbeute 91% d. Th.) gewonnen. Als Rückstand hinterblieben 0.7 g einer öligen Masse, welche bei gewöhnlichem Druck nicht destillierbar war.

II. Versuch: In 5 g Oxyd ($Sdp._9$ 75—75.5°, $Sdp._{14}$ 81—81.5°) wurde ein Stückchen mit 50-proz. Schwefelsäure benetzter Bimsstein (1/4 Erbsengröße) eingetragen. Es entstand dabei eine bedeutende Erwärmung. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit 20 Min. im Ölbade auf 140—150° erhitzt, mit sehr verdünnter Sodalösung gewaschen, mit Äther extrahiert, getrocknet und nach dem Abtreiben des Äthers im Vakuum destilliert. Nach 2-maliger Destillation wurden 3.2 g Produkt vom $Sdp._{19}$ 100—101.5° erhalten, als Rückstand hinterblieben 1.3 g einer öligen Masse. Das Destillat reagierte mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung, mit fuchsin-schwefliger Säure und mit Natriumbisulfit. 1 g Substanz lieferte 1.1 g reines Methyl-phenyl-acetaldehyd-Semicarbazon vom Schmp. 153°. Mischproben mit den Semicarbazonen des Methyl-benzyl- und Äthyl-phenyl-ketons schmolzen niedriger. Die Ausbeute an Aldehyd erreichte bei diesem Versuch 64% d. Th. Der Rückstand (1.3 g) wurde nicht destilliert; beim Aufbewahren im offenen Gefäß schieden sich aus der öligen, klebrigen Masse Körnchen fester Substanz aus, welche nach dem Abpressen auf einer Tonplatte bei 73° schmolzen. Diese Substanz ist mit dem Nebenprodukt identisch, welches (vergl. S. 1060/1) bei den mißlungenen Oxydations-Versuchen aus dem Methyl-phenyl-äthylen und Benzoyl-hydroperoxyd entstanden war. Auch bei langem Stehen krystallisierte der Rückstand nicht vollständig. Wahrscheinlich bildeten sich neben dem krystallinischen Produkt vom Schmp. 73° auch noch Kondensationsprodukte des Methyl-phenyl-acetaldehyds.

III. Versuch: In 15 ccm bis auf —15° abgekühlter konz. Schwefelsäure wurden innerhalb 1/4 Stde. 4 g des bis auf 0° abgekühlten Oxyds unter Umrühren eingetragen. Die Temperatur der Masse stieg nicht über —12°. Die Flüssigkeit wurde zuerst gelb, später braun; eine Gas-Entwicklung war nicht zu beobachten. Das Ganze blieb 20 Min. bei —12° stehen und wurde dann auf Eis gegossen. Das ölige Produkt wurde mit Äther extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abtreiben des Äthers im Vakuum destilliert. Bei 97—102° und 14 mm Druck wurden 1.8 g einer Flüssigkeit und als Rückstand 2 g einer klebrigen, dicken Masse erhalten, die aus Kondensationsprodukten bestand, welche beim Erhitzen im Ölbade bis auf 225° nicht siedeten. Das Destillat ($Sdp._{14}$ 97—102°) erstarrte mit Semicarbazid in 70-proz. Alkohol zu einer krystallinischen Masse, die nach dem Umkrystallisieren aus 70-proz. Alkohol bei 197—198° schmolz. So wurden 1.4 g reines Methyl-benzyl-keton-Semicarbazon erhalten. Mischproben mit den Semicarbazonen des Äthyl-phenyl-ketons (Schmp. 173—174°) und des Methyl-phenyl-acetaldehyds (Schmp. 153°) schmolzen wesentlich tiefer, dagegen gab

sich mit dem Semicarbazon des Methyl-benzyl-ketons keine Depression zu erkennen. Das *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyd wird also durch gut gekühlte konz. Schwefelsäure zu Methyl-benzyl-keton isomerisiert, ohne daß hierbei gleichzeitig Methyl-phenyl-acetaldehyd oder Äthyl-phenyl-keton entstehen. Die Ausbeute beträgt 46% der Theorie.

asymm. Methyl-phenyl-äthylenglykol (Phenyl-2-propandiol-1.2).

Obgleich das Glykol mit guter Ausbeute durch Hydratation des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyds dargestellt werden kann (s. S. 1061), wurde es wegen der schweren Zugänglichkeit des Oxyds in größerer Menge doch nach Tiffeneau[37]) aus *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenbromid synthesiert. Durch langes Kochen (80 Stdn.) mit Wasser und frisch gefälltem Bariumcarbonat wurde das Bromid in das Glykol übergeführt. Das Rohprodukt wurde im Vakuum destilliert; die Fraktion vom $Sdp._{16}$ 153° erstarrte zu Krystallen vom Schmp. 44°, der dem *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykol[38]) entspricht.

Dehydratation des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykols.

Die Wasser-Abspaltung wurde unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, damit die Bildung der einzelnen Anhydro-Formen genauer untersucht werden konnte. Konz. Schwefelsäure lieferte Methyl-benzyl-keton; unter milderen Bedingungen bildete sich entweder Methyl-phenyl-acetaldehyd oder ein Gemisch von Aldehyd und Keton. Die Dehydratation kann aber auch zu dem substituierten Diäthylenäther und zu Kondensationsprodukten führen.

I Versuch: Bei 2-stdg. Erhitzen des Glykols im CO_2-Strom mit 20-proz. Schwefelsäure (1 Gew.-Tl. H_2SO_4 der Dichte 1.84 + 4 Gew.-Tln. H_2O) unter Umrühren bis zum schwachen Sieden entstand Methyl-phenyl-acetaldehyd mit einer Ausbeute von annähernd 80% d. Th. Der Aldehyd siedete unter 13 mm Druck bei 92—92.5°. Als Rückstand hinterblieb zu etwa 15% vom Ausgangs-Glykol ein gelbes, öliges Produkt, welches bei langem Stehen Krystalle vom Schmp. 73° ausschied. Dieselben sind mit dem bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs durch Benzoyl-hydroperoxyd und bei der Isomerisation des Oxyds zum Aldehyd erhaltenen Hydrat des Diäthylenäthers (s. S. 1068) identisch.

II. Versuch: 6 g Glykol (aus dem Dibromid erhalten, Schmp. 44°) wurden mit 12 g kryst. Oxalsäure und 6 ccm Wasser 3 Stdn. im Ölbade (Temp. des Bades 115°) erhitzt (CO_2-Strom). Das erhaltene Produkt wurde mit Wasserdampf abdestilliert, mit Äther extrahiert und im Vakuum unter 14 mm Druck destilliert. So wurden 4.3 g einer Substanz vom $Sdp._{14}$ 94—95° erhalten. Als Rückstand hinterblieb in kleiner Menge ein braunes Öl. Das Destillat zeigte sämtliche Aldehyd-Reaktionen und lieferte auch das Semicarbazon vom Schmp. 153°. Die Ausbeute betrug 82%. Methyl-benzyl- und Äthyl-phenyl-keton wurden nicht nachgewiesen.

III. Versuch: 5 g Glykol (aus dem Dibromid dargestellt, Schmp. 44°) wurden unter Umrühren mit 100 ccm 50-proz. Schwefelsäure (1 Gew.-Tl. H_2SO_4, $d = 1.84$, + 1 Gew.-Tl. H_2O) $1^1/_2$ Stdn. im Ölbade (Temp. des Bades 50—55°) im CO_2-Strom erwärmt. Das Gemisch wurde mit Wasser verdünnt

[37]) Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 845 [1902], **137**, 1261 [1905].
[38]) Stoermer, B. **39**, 2297 [1906].

und die ölige Schicht mit Äther extrahiert. Bei der Destillation unter 12 mm Druck entstanden 4 Fraktionen:

1. 90—93° .... 0.5 g; 2. 93—98° .... 0.8 g; 3. 98—100° .... 0.7 g; 4. 100° bis 190° .... 0.3 g; Rückstand .... 0.9 g einer öligen Masse, welche beim Aufbewahren in offenen Gefäßen Krystalle vom Schmp. 73° ausschied.

Die drei ersten Fraktionen wurden in das Semicarbazon übergeführt; am leichtesten schied sich das Semicarbazon der ersten Fraktion aus. Jede einzelne Fraktion lieferte ein Gemisch von zwei Semicarbazonen mit den Schmpp. 153° und 197°, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol leicht trennbar waren. In 75—80-proz. warmem Alkohol ist das Semicarbazon des Methyl-phenyl-acetaldehyds sehr leicht, das Semicarbazon des Methyl-benzyl-ketons bedeutend schwerer löslich. Mit dem Steigen des Siedepunktes der Fraktionen wuchs allmählich die Menge des Semicarbazons vom Schmp. 197° und verminderte sich die Menge des Semicarbazons vom Schmp. 153°. Aus den drei ersten Fraktionen wurden 1.8 g Methyl-phenyl-acetaldehyd-Semicarbazon vom Schmp. 153° und 0.9 g Methyl-benzyl-keton-Semicarbazon vom Schmp. 197° erhalten. Bei der Einwirkung von 50-proz. Schwefelsäure auf das Glykol entstanden also der Aldehyd und das Keton im Verhältnis von 2 : 1.

IV. Versuch: 5 g fein zerriebenes Glykol (aus dem Dibromid dargestellt, Schmp. 44°) wurden im Laufe von 50 Min. in kleinen Portionen in bis auf −19° abgekühlte konz. Schwefelsäure eingetragen. Die Säure färbte sich hierbei zuerst rosa-gelb, dann braun. Die Temperatur der Masse stieg nicht höher als −15°. Obgleich sehr gut umgerührt wurde, entstand keine homogene Lösung; es bildeten sich immer kleine Klumpen, welche sich am Thermometer und an den Wänden des Glases festsetzten. Die ganze Masse wurde schließlich auf Eis gegossen, mit Äther extrahiert und dann getrocknet. Durch Destillation gelang es nur 2.1 g einer Flüssigkeit vom $Sdp._{11}$ 97—98° zu gewinnen. Diese lieferte quantitativ das Semicarbazon des Methyl-benzyl-ketons vom Schmp. 197°. Die Ausbeute betrug 48%; die übrige Masse stellte ein sehr dickes, nicht krystallisierendes Öl dar, welches den Kondensationsprodukten entspricht. Methyl-phenyl-acetaldehyd und Äthyl-phenyl-keton waren nicht nachzuweisen.

Methyl-phenyl-acetaldehyd.

Wir hatten zwei verschiedene Präparate zur Verfügung: 1. aus *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyd (Präp. I) und 2. aus *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykol (Präp. II). Der aus dem Oxyd erhaltene Aldehyd (I, 11 g) siedete unter 12 mm Druck bei 92—92.5°.

Spez. Gew.: Sbst. $0^0 = 2.0564$ g; Sbst. $20^0 = 2.0320$ g;
H_2O $0^0 = 2.0139$ g; H_2O $20^0 = 2.0105$ g;

$d_0^0 = 1.0211$; $d_{20}^{20} = 1.0107$; $d_4^{20} = 1.0089$. $n_D = 1.52216$.

Molekularrefraktion: Ber. M.-R. $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 40.42$ (Brühl-Conrad), 40.17 (Eisenlohr). Gef. M.-R. = 40.52.

Das aus dem *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykol erhaltene Präparat II (12.5 g) siedete unter 14 mm Druck bei 94—94.5°.

Spez. Gew.: Sbst. $0^0 = 2.0584$ g; Sbst. $20^0 = 2.0326$ g;
H_2O $0^0 = 2.0139$ g; H_2O $20^0 = 2.0105$ g;

$d_0^0 = 1.0221$; $d_{20}^{20} = 1.0110$; $d_4^{20} = 1.0092$. $n_D = 1.52248$.

Molekularrefraktion: Ber. M.-R. $\frac{n}{D} = 40.42$ (Brühl-Conrad), 40.17 (Eisenlohr). Gef. M.-R. = 40.51.

Beide Präparate zeigten sämtliche für Carbonylverbindungen charakteristischen Reaktionen und lieferten quantitativ das entsprechende Semicarbazon vom Schmp. 153°, welches in Wasser-Alkohol leicht löslich ist und sich in kleinen verzweigten Krystallen abscheidet.

0.1805 g Sbst.: 33.4 ccm N (12°, 770 mm).

$C_{10}H_{13}ON_3$. Ber. N 21.99. Gef. N 22.15.

Zur Struktur-Bestimmung des erhaltenen Aldehyds und zur Prüfung seiner Reinheit wurde mit Silberoxyd oxydiert. 0.8 g Methyl-phenyl-acetaldehyd (Präp. I), 3 g feuchtes, frisch gefälltes Silberoxyd und 2 ccm Äthylalkohol wurden im zugeschmolzenen Rohr 3 Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt. Die erhaltene Masse wurde mit stark verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die entstandene organische Säure erstarrte beim Abkühlen nicht und war in Wasser sehr schwer löslich. Ihr Silbersalz ergab:

0.2037 g Sbst.: 0.0855 g Ag. — 0.2302 g Sbst.: 0.0963 g Ag.

$C_9H_9O_2Ag$. Ber. Ag 42.02. Gef. Ag 41.97, 41.82.

Es handelte sich demnach um Methyl-phenyl-essigsäure.

Isomerisation des Methyl-phenyl-acetaldehyds.

Der Aldehyd isomerisiert sich zu Methyl-benzyl-keton bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure, sowie beim Erhitzen mit Sublimat-Lösung; gleichzeitig polymerisiert er sich teilweise.

I. Versuch: Zu 30 ccm bis auf −16° abgekühlter konz. Schwefelsäure wurden innerhalb von 35 Min. 6 g Aldehyd (Präp. I) hinzugefügt, danach wurde noch 15 Min. unter Abkühlung bis auf −15° stehen gelassen und dann auf Eis gegossen. Hierbei bildeten sich eine ölige Flüssigkeit und eine dehnbare, klebrige Masse. Nach dem Extrahieren mit Äther und Abtreiben desselben wurde der Rückstand destilliert. Bei der ersten Destillation unter 13 mm Druck wurden 3.2 g Produkt vom Sdp. 96—101° erhalten; nach der zweiten Destillation siedeten 2.9 g dieser Substanz unter 13 mm Druck bei 99—100°. Die Ausbeute betrug 48%. 1 g des Produktes lieferte nach 2-maligem Umkrystallisieren 1.22 g eines Semicarbazons vom Schmp. 197—198° (Ausbeute 87%). Das Semicarbazon war in kaltem 80-proz. Alkohol sehr schwer löslich, leitete sich also vom Methyl-benzyl-keton ab. Mischproben mit den Semicarbazonen des Methyl-phenyl-acetaldehyds und des Äthyl-phenyl-ketons zeigten eine starke Depression der Schmelztemperaturen.

II. Versuch: 9 g Aldehyd (Präp. II) wurden in der üblichen Weise zu 40 ccm konz. Schwefelsäure hinzugegeben. Bei der Destillation unter 11 mm Druck wurden dann folgende Fraktionen:

1. 91—92° .... 1 g; 2. 92—94° .... 2 g; 3. 94—96° .... 2.6 g,

im ganzen also 5.6 g Substanz, erhalten; als Rückstand hinterblieben 1.6 g einer klebrigen, öligen Masse. Alle drei Fraktionen lieferten mit guter Ausbeute das Semicarbazon des Methyl-benzyl-ketons. Ausbeute gegen 62%.

III. Versuch: 3 g Methyl-phenyl-acetaldehyd (Präp. I) wurden mit einer Lösung von 0.6 g $HgCl_2$ in 8 ccm 50-proz. Alkohol vermischt und im zugeschmolzenen Rohr $1^1/_2$ Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt. (Die angewandte Menge Sublimat entsprach 10% des Verhältnisses 1 Mol. $HgCl_2$ auf 1 Mol. Aldehyd.) Beim Erhitzen entstand ein lockerer Niederschlag, welcher

bei der Wasserdampf-Destillation in Lösung ging. Das Destillat wurde mit Äther extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgetrieben und der Rückstand im Vakuum unter 12 mm Druck destilliert:

1. 86—87° .... 0.5 g; 2. 87—91° .... 0.96 g; 3. 91—92° .... 0.61 g. Kein Rückstand.

Die erste Fraktion ließ sich vollständig in das Semicarbazon des Methyl-phenyl-acetaldehyds verwandeln, die zweite und dritte ergaben das Semicarbazon des Aldehyds mit einer Beimischung von Methyl-benzyl-keton-Semicarbazon. Im ganzen wurden 2.3 g Aldehyd-Semicarbazon (Schmp. 153°) und 0.12 g Keton-Semicarbazon (Schmp. 197—198°) erhalten. Die Ausbeute von annähernd 10% Keton entspricht der angewandten Menge von Sublimat.

IV. Versuch: Die Bedingungen des Versuches waren denen des vorigen ähnlich, nur wurde auf 1 Mol. Keton 1 Mol. Sublimat angewendet und das Erhitzen im siedenden Wasserbade bis auf $4^1/_2$ Stdn. ausgedehnt. Eine Lösung von 3 g Aldehyd (Präp. II), 6 g Sublimat und 45 ccm 75-proz. Alkohol lieferte beim Erhitzen einen lockeren Niederschlag, der bei der Wasserdampf-Destillation wieder verschwand. Bei der Destillation unter 14 mm Druck wurden zwei Fraktionen erhalten:

1. 92—99° .... 0.9 g; 2. 99—101° .... 1.68 g. Kein Rückstand.

Beide Fraktionen lieferten das Semicarbazon des Methyl-benzyl-ketons unter geringer Beimischung von Methyl-phenyl-acetaldehyd-Semicarbazon. Ausbeute: 3.2 g Keton-Semicarbazon (Schmp. 197—198°) und 0.28 g Aldehyd-Semicarbazon (Schmp. 153°). Die Ausbeute an Keton erreichte 80% und unter Berücksichtigung der Verluste beim Umkrystallisieren sogar noch mehr.

Zersetzung des Methyl-phenyl-acetaldehyd-Semicarbazons.

Beim Erhitzen des Aldehyd-Semicarbazons mit verd. Schwefelsäure (15-proz.) wurde der Aldehyd (unter Verlusten infolge teilweiser Kondensations-Reaktionen) regeneriert. Bei Anwendung von 50-proz. Schwefelsäure entstand Methyl-benzyl-keton.

I. Versuch: 1.3 g reines Methyl-phenyl-acetaldehyd-Semicarbazon (Schmp. 153°) wurden unter Umrühren mit 75 ccm 50-proz. Schwefelsäure (1 Gew.-Tl. H_2SO_4 der Dichte 1.84 + 1 Gew.-Tl. H_2O) im Ölbade im CO_2-Strom erhitzt. Bei 90° (Temp. des Ölbades) verflüssigte sich das Semicarbazon; das Erhitzen wurde dann noch $1^1/_2$ Stdn. bis zum Sieden der Säure (Temp. des Bades 145°) fortgesetzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch mit Wasser zersetzt, das Öl mit Äther extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand in 80-proz. Alkohol in das Semicarbazon übergeführt, welches nach wiederholtem Umkrystallisieren aus 80-proz. Alkohol bei 196.5—197.5° schmolz. Mischproben mit Methyl-phenyl-acetaldehyd- und Äthyl-phenyl-keton-Semicarbazon gaben starke Depressionen des Schmelzpunktes. Es wurden 0.6 g Methyl-benzyl-keton-Semicarbazon erhalten, die 46% d. Th. entsprechen.

II. Versuch: 2 g Methyl-phenyl-acetaldehyd-Semicarbazon (Schmp. 153°) wurden mit 100 ccm 15-proz. Schwefelsäure (3 Gew.-Tle. H_2SO_4, $d = 1.84$, + 8 Gew.-Tln. H_2O) im CO_2-Strome im Ölbade (Temp. des Bades 120°) unter Umrühren bis zum Sieden der Säure erhitzt. Nach Isolierung des Pro-

duktes und Überführung in das Semicarbazon wurden 1.3 g reines Methyl-phenyl-acetaldehyd-Semicarbazon (Schmp. 153°) zurückerhalten. Methyl-benzyl- und Äthyl-phenyl-keton waren als Semicarbazone nicht nachzuweisen. Die Ausbeute an Aldehyd betrug 65%, das Übrige stellte Kondensationsprodukte dar.

Methyl-benzyl-keton (Phenyl-aceton).

Dieses Keton entsteht aus *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyd bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure und aus Methyl-phenyl-acetaldehyd unter dem Einfluß von mäßig starker Schwefelsäure oder von Sublimat. Unser Präparat stellte ziemlich reines Methyl-benzyl-keton dar. Das bei einigen Versuchen erhaltene Keton siedete unter 14 mm Druck bei 100—101°.

Zum Vergleich mit den in der Literatur angegebenen Konstanten ($d^0 = 1.0257$, Tiffeneau[39]); $n_D^{20} = 1.5168$, Wallach[40]) wurden für unser Präparat das spez. Gew. und die Molekularrefraktion bestimmt.

Spez. Gew.: Sbst. $0^0 = 2.0467$ g; Sbst. $20^0 = 2.0319$ g;
H_2O $0^0 = 1.9976$ g; H_2O $20^0 = 1.9960$ g;

$d_0^0 = 1.0247$; $d_{20}^{20} = 1.0175$; $d_4^{20} = 1.0157$. $n_D = 1.51739$.

Molekularrefraktion: Ber. M.-R. $\frac{|\overline{3}}{} = 40.41$ (Brühl-Conrad), 40.17 (Eisenlohr). Gef. M.-R. = 40.17.

Das Keton liefert sehr leicht und quantitativ das Semicarbazon vom Schmp. 197—198°.

0.1203 g Sbst.: 22.1 ccm N (10°, 768 mm).
$C_{10}H_{13}ON_3$. Ber. N 21.99. Gef. N 22.13.

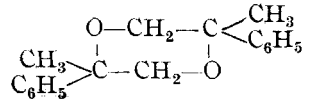
Äthyl-phenyl-keton.

Bei Behandlung von 5 g Keton mit 30 g konz. Schwefelsäure bei —10° bildete sich eine braunrote Lösung, welche nach $^1/_2$ Stde. auf Eis gegossen wurde und hierbei 4 g unverändertes Äthyl-phenyl-keton zurücklieferte, welches bei 216° siedete und ein Semicarbazon vom Schmp. 174° ergab.

Bei der Zersetzung des Semicarbazons mit verd. oder auch mit konz. Schwefelsäure wurde mit guter Ausbeute das Äthyl-phenyl-keton regeneriert.

4 g Semicarbazon (Schmp. 174°) wurden 1 Stde. mit verd. Schwefelsäure (90 g H_2SO_4, $d = 1.84$, + 60 g H_2O) auf 150° erhitzt. Das erhaltene ölige Produkt wurde in das Semicarbazon übergeführt, welches bei 174° schmolz und reines Äthyl-phenyl-keton-Semicarbazon darstellte. Das gleiche Resultat ergab sich, als das Semicarbazon bei 0° bis + 5° in konz. Schwefelsäure gelöst und die farblose Flüssigkeit dann auf Eis gegossen wurde.

Substituierter Diäthylenäther des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykols,



In den mißlungenen Versuchen der Darstellung des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyds nach der Methode von N. Prileschajew (vergl. S. 1060) wurde neben dem Oxyd und einer geringen Menge Aldehyd als Rückstand bei der Destillation ein öliges Produkt erhalten, welches bei 190—192° (11 mm) siedete (Literatur-Angabe: 194°, 15 mm)[41]). Beim Aufbewahren im offenen Gefäß bildeten sich zuerst an den Wänden, später auch auf der Oberfläche

[39]) Ann. Chim. Phys. [8] **10**, 356. [40]) A. **332**, 317.
[41]) Stoermer, B. **39**, 2290 [1906].

und schließlich in der ganzen Masse Körnchen einer festen Substanz. Diese wurde von den Ölresten befreit, auf einer Tonplatte abgepreßt und mit Petroläther gewaschen. Sie schmolz bei 71°, nach Reinigung bei 73°. Dieselbe Substanz wurde aus dem *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykol durch Erhitzen mit 20-proz. Schwefelsäure erhalten. In diesem Falle schied die ölige Masse, die nicht der Destillation unterworfen wurde, beim Stehen die gleiche Substanz vom Schmp. 73° aus. Beide Produkte waren in Wasser unlöslich, in Petroläther sehr schwer, in Äther und Alkohol aber sehr leicht löslich. Beim Umkrystallisieren aus einem heißen Gemisch von Äther und Petroläther schied sich ein feines, weißes Pulver vom Schmp. 73° ab. Beim Schmelzen im offenen Röhrchen wird die Substanz bei 73° flüssig, bleibt aber trübe; bei weiterem Erhitzen klärt sich gegen 100° die Flüssigkeit allmählich, und gegen 115° wird alles klar. Beim Abkühlen im Röhrchen erstarrt die Substanz nicht. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Röhrchen verflüssigt sie sich ebenfalls bei 73°, bleibt aber noch bei 150° trübe und wird beim Abkühlen nach einigen Stunden dann wieder fest. Das erhaltene Produkt krystallisiert gut aus wasser-haltigem (50—60-proz.) Alkohol, wobei es sich in feinen Krystallen ausscheidet. In diesem Falle schmilzt die Substanz wiederum bei 73° und zeigt dieselben Eigenschaften, wie schon beschrieben. Das Produkt reagiert neutral, gibt keine Aldehyd- und Carbonyl-Reaktionen, reagiert nicht mit Brom bei gewöhnlicher Temperatur und ist auch gegen Chromsäure-anhydrid und Kaliumpermanganat beständig. Bei der Einwirkung von Magnesium-jodmethyl bildete sich Methan. Beim Aufbewahren im Exsiccator über konz. Schwefelsäure ging das feste Produkt in ein hellgelbes Öl über, welches beim Stehen an der Luft allmählich wieder erstarrte und dann den Schmp. 73° zeigte. Diesen Versuch kann man mehrere Male mit derselben Probe wiederholen. Bei schwachem Erwärmen im Vakuum sintert die Substanz, indem sie Wasser verliert und ein Öl liefert, das nun nicht mehr mit Magnesium-jodmethyl reagiert.

Alle diese Erscheinungen deuten darauf hin, daß das Produkt im wasserfreien Zustande ein Öl ist, welches sich dann unter Aufnahme von Wasser in die feste Substanz vom Schmp. 73° verwandelt. Aus den analytischen Resultaten darf man schließen, daß dem öligen Produkt die Formel $C_{18}H_{20}O_2$ und der Hydrat-Form die Formel $C_{18}H_{20}O_2$, 2 H_2O zukommt.

Bestimmung des Hydrat-Wassers: Eine bestimmte Gewichtsmenge der krystallinischen, zu Pulver zerriebenen Substanz vom Schmp. 73° wurde im Vakuum bis zu konstantem Gewicht erwärmt. Obgleich die Temperatur niedriger als die Schmelztemperatur gehalten wurde, sinterte die Masse allmählich zusammen und ging dann in ein hellgelbes Öl über. Bei dem ersten und dritten Versuch wurde die Substanz aus 60-proz. Alkohol, bei dem zweiten aus einem Gemisch von Äther und Petroläther umkrystallisiert.

Nr.	Substanzmenge in g	Gewicht des Öles in g	Verlust in g	Verlust in %	Bedingungen des Versuchs
I	0.1905	0.1688	0.0217	11.38	6 Stdn., 58—67°, 26 mm
II	0.1364	0.1209	0.0155	11.36	8 „ , 60—69°, 30 mm
III	0.1217	0.1083	0.0134	11.01	6 „ , 55—67°, 32—26 mm

$C_{18}H_{20}O_2$, 2 H_2O. Ber. H_2O 11.84.

Analyse der krystallisierten Sbst. (Schmp. 73°): I. 0.0830 g Sbst.: 0.2160 g CO_2, 0.0581 g H_2O. — II. 0.1613 g Sbst.: 0.4200 g CO_2, 0.1149 g H_2O.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol (K = 50).

Substanz	Benzol	Δ
I. 0.1771 g	25.88 g	0.12°
II. 0.2110 g	26.65 g	0.14°.

$C_{18}H_{20}O_2$, 2 H_2O. Ber. C 71.05, H 7.89, Mol.-Gew. 304
Gef. „ 70.97, 71.01, „ 7.78, 7.91, „ 285.6, 282.8.

Analyse des wasser-freien Öles: I. 0.1209 g Sbst.: 0.3559 g CO_2, 0.0810 g H_2O. — II. 0.1083 g Sbst.: 0.3176 g CO_2, 0.0730 g H_2O.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in trocknem Benzol (K = 50).

Substanz	Benzol	Δ
I. 0.1718 g	10.40 g	0.34°
II. 0.1501 g	12.33 g	0.24°.

$C_{18}H_{20}O_2$. Ber. C 80.60, H 7.46, Mol.-Gew. 268.
Gef. „ 80.29, 79.99, „ 7.44, 7.49, „ 242.7, 253.4.

Die Struktur der Substanz vom Schmp. 73° und des ihr entsprechenden Öles ist von uns noch nicht endgültig bestimmt; doch ist anzunehmen, daß es sich um den in der Überschrift formulierten substituierten Diäthylenäther des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykols handelt. Seine Bildung bei der Darstellung von *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyd kann man durch voraufgehende Hydratation des Oxyds zum entsprechenden Glykol unter Einwirkung saurer Dämpfe und dann weiter durch Dehydratation des entstandenen Glykols unter Bildung des Diäthylenäthers erklären. Bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure unter Abkühlung verändert sich die Substanz nicht, sie verliert wohl Wasser, bildet aber später das entsprechende Hydrat zurück.

Zu 15 ccm bis auf −17° abgekühlter konz. Schwefelsäure wurden allmählich 1.5 g des aus 55-proz. Alkohol umkrystallisierten Produktes vom Schmp. 73° zugegeben. Allmählich (in 1½ Stdn.) entstand hierbei eine gelbbraune, homogene Flüssigkeit, die auf Eis gegossen wurde. Beim Stehen schieden sich feste Körnchen aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus 55-proz. Alkohol wieder bei 73° schmolzen. Die Hauptmenge des Produktes wurde mit Äther extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb als Rückstand eine ölige Masse, die beim Stehen nach einigen Stunden ebenfalls das Produkt vom Schmp. 73° lieferte.

Beim 3-stdg. Erhitzen der Substanz vom Schmp. 73° mit verd. Salzsäure (5 Tropfen HCl der Dichte 1.12 + 5 ccm H_2O) im zugeschmolzenen Rohr auf 175—185° blieb ein kleiner Teil unverändert; die Hauptmenge hatte sich jedoch in Methyl-phenyl-acetaldehyd umgewandelt, der durch die Aldehyd-Reaktionen und sein Semicarbazon (Schmp. 153°) identifiziert wurde.