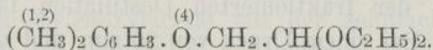


## Experimenteller Teil.

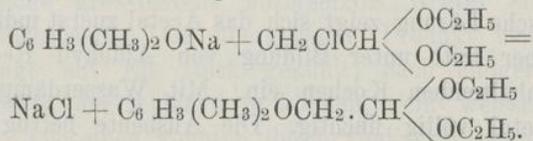
### Einwirkung von Monochloracetal auf asymmetrisches Orthoxylenol.

#### Asymmetrisches o-Xylenoxylacetal.



Zwecks Darstellung des o-Xylenoxylacetals wurden molekulare Mengen von a-o-Xylenol, Monochloracetal und Natrium der Einwirkung unterworfen.

Monochloracetal und Xylenolnatrium in alkoholischer Lösung reagieren in der Weise auf einander, dass das Chlor mit dem Natrium sich als Chlornatrium in der alkoholischen Flüssigkeit abscheidet, und das Xylenol mit dem Acetal sich zu einem Acetaläther verbindet. Die Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:



für den ersten Versuch löste ich 2,3 gr Natrium in absolutem Alkohol und fügte der Lösung 12,2 gr a-o-Xylenol und 15,3 gr Monochloracetal hinzu. Dieses Gemisch wurde in einem geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 150° C. erhitzt. Der Rohrinhalt zeigte eine blassgelbe Färbung

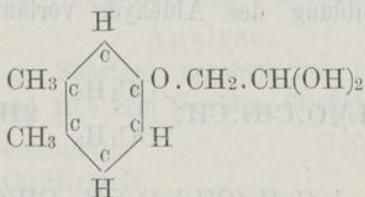
und war im Verhältnis nur mit einer geringen Menge fein verteilten Kochsalzes durchsetzt; diese sehr geringe Menge galt als Beweis, dass die Reaktion in nicht genügender Weise vor sich gegangen war. Eine frisch bereitete Mischung von den erwähnten Substanzen wurde nun 20 Stunden lang auf  $160^{\circ}$  C. erhitzt, wobei also die Temperatur den Siedepunkt des Monochloracetals ( $157^{\circ}$  C.) übersteigt. Diese Einwirkung verursachte eine goldgelbe Färbung der Flüssigkeit und eine reichliche Menge von abgeschiedenem Chlornatrium. Das Einwirkungsprodukt wurde mit alkalischem Wasser geschüttelt. An der Oberfläche sammelte sich ein klares aromatisch riechendes Öl an; zwecks Isolierung desselben wurde die Flüssigkeit im Scheidetrichter mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über grobkörnigem Chlorcalcium getrocknet; hierauf der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Bei einem Druck von 20 mm und der Temperatur von  $168^{\circ}$  C. zeigte sich ein constanter Siedepunkt; die Flüssigkeit destillierte als ein völlig farbloses, schwach aromatisch riechendes Öl über. Die analytischen Bestimmungen dieses Destillates ergaben, dass es das a-o-Xylenoxylacetal sei. Das Acetal konnte durch starke Abkühlung nicht fest erhalten werden, und bildet ein dünnflüssiges, lichtbrechendes Öl vom spez. Gew. 0,992 bei  $16^{\circ}$  C.; in Wasser ist es völlig unlöslich, dagegen leicht löslich in Äther und Alkohol. Gegen Silberlösung und Fehlingsche Lösung zeigt sich das Acetal zuerst indifferent, wohl aber tritt unter Bildung von Aldehyd Reduktion nach anhaltendem Kochen ein. Mit Wasserdämpfen ist das Acetal völlig flüchtig. Die Ausbeute betrug 65 % der Theorie.

#### Analyse:

0,1591 gr Substanz gaben 0,4111 Kohlensäure und 0,1300 Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{22}O_3$	
C = 70,59 %	C = 70,46 %
H = 9,24 „	H = 9,05 „

***o*-Xylenoxylacetaldehydhydrat.**



Der Aldehyd wurde nach einer allgemeinen Darstellungsweise<sup>1</sup> der Aldehyde erhalten.

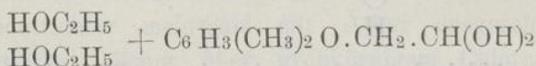
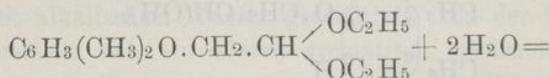
Ein Teil Xylenoxylacetal mit der zehnfachen Menge Wassers und dem fünften Teil verdünnter Schwefelsäure, — ein Teil Säure und fünf Teile Wasser — wurden drei Stunden am Rückflusskühler über freier Flamme gekocht. Die Bildung des Aldehyds geht aus dem Acetal unter Abspaltung von Alkohol vor sich. Das am Rückflusskühler behandelte Gemisch wurde nach dem Erkalten dem Dampfstrom ausgesetzt. Der gebildete Aldehyd war mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und zeigte sich in Form von kleinen Öltröpfchen in der Vorlage. Die erste Vorlage, welche grösstenteils unzersetztes Acetal enthielt, wurde gewechselt. Das übergehende Produkt wurde in der Vorlage mit Eis stark gekühlt; nach einiger Zeit krystallisierte der Aldehyd in kleinen, rein weissen Nadeln aus. Dieselben konnten durch Umkrystallisation aus Wasser analysenrein erhalten werden. Er krystallisierte mit einem Molekül Wasser.

Der Aldehyd ist von intensivem Geruch; leicht löslich

<sup>1</sup>) Pomeranz, Monatshefte f. Chemie XV, 739.

in Äther, Alkohol und Benzol, schwerer löslich in Wasser. Er schmilzt bei  $38^{\circ}$  und lässt sich im Vakuum nicht unzersetzt destillieren, er zeigt die Eigenschaften sämtlicher Aldehyde, ammoniakalische Silber- und Kupferlösungen werden reduziert, ebenso wird eine durch wenig schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung violett rot gefärbt.

An Ausbeute erhielt ich der Theorie nach 75 % Aldehyd. Die Bildung des Aldehyds verläuft nach der Formel:



Analyse:

0,1340 Substanz ergaben 0,3233 Kohlensäure und 0,0930 Wasser.

Berechnet:

für  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$

C = 65,93 %

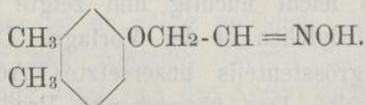
H = 7,69 %

Gefunden:

C = 65,74 %

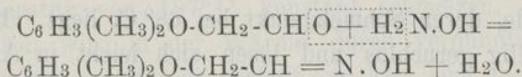
H = 7,71 %

#### a-o-Xylenoxylacetaldoxim.



Das Oxim wurde erhalten aus den berechneten Mengen salzsaurem Hydroxylamin und a-o-Xylenoxylacetaldehyd. Die wässrige Hydroxylaminlösung wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und filtriert. In die heisse Flüssigkeit filtrierte ich die wässrige, heisse Aldehydlösung; nach weniger Zeit schied sich das Oxim in langen, schön weissen Nadeln ab, die sich leicht aus Wasser umkrystallisieren liessen.

Das ausgewaschene und getrocknete Oxim besteht aus feinen, nadelförmigen und geruchlosen Krystallen, die bei einer Temperatur von 99,5° C. konstant schmelzen. Von Alkohol, Äther und Petroläther wird das Oxim leicht gelöst, etwas schwerer dagegen von Wasser. Die Bildung des Oxims verläuft nach folgender Gleichung:



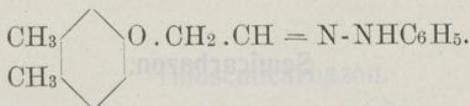
Analyse:

0,1537 gr Substanz ergaben bei 15° und 751 mm Barometerstand 10,5 ccm feuchten Stickstoff.

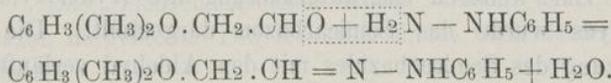
Berechnet:  
für  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$   
N = 7,82 %

Gefunden:  
N = 7,90 %

#### a-o-Xylenoxylacetaldehydphenylhydrazon.



Mit Phenylhydrazin vereinigt sich der Xylenoxylacetaldehyd unter Wasserabspaltung zu dem Hydrazon nach folgender Gleichung:



Zur Gewinnung des Hydrazons erhitze ich das Gemisch einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat mit einer alkoholischen Lösung des Aldehyds bis zum Sieden. — Das Phenylhydrazin wurde im Überschuss angewandt. — Nach dem Erkalten der Flüssigkeit fielen weissgelbe Blättchen aus. Die Krystalle wurden auf dem Saugfilter abgesaugt und mit Wasser sorgfältig ausgewaschen; darauf in Alkohol gelöst und

die Lösung zwecks Ausscheidung des Hydrazons mit Wasser verdünnt. Nach dem Abfiltrieren musste der Körper schnell getrocknet und in ein gut schliessendes Gefäss gebracht werden, da manche Hydrazone sich leicht an der Luft zersetzen.

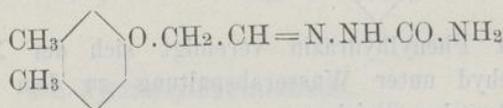
Das so gewonnene Hydrazon bildet breite, gelbliche Krystalle, deren Schmelzpunkt bei  $68^{\circ}\text{C}$ . liegt. Dieselben sind völlig geruchlos und lösen sich leicht in Äther und Alkohol, schwer dagegen in Wasser. Das Hydrazon ist wenig beständig, es zerfliesst leicht und nimmt dann eine rotbraune Färbung an.

Analyse:

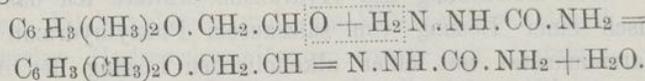
0,108 gr Substanz lieferten bei  $21^{\circ}\text{C}$ . und 761 mm Barometerstand 10,3 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ON}_2$	
N = 11,02 %	N = 10,87 %

### Semicarbazon.



Zur weiteren Charakterisierung des Xylenoxyaldehyds wurde das Semicarbazon dargestellt. Die Umsetzung des Semicarbazides mit dem Aldehyd verläuft nach folgender Gleichung:



Salzsaures Semicarbazid und Natriumacetat wurden zusammen in Wasser gelöst, der Lösung etwas Aldehyd hinzugegeben und die ganze Mischung einige Minuten über freier Flamme gekocht und stark geschüttelt. Während

des Erkaltes beginnt die Krystallisation, es scheiden sich weisse zusammenhängende Krystallmassen ab; dieselben wurden zwecks Umkrystallisierens in heissem Alkohol gelöst und auf Zusatz von Wasser abgeschieden, darauf abfiltriert und gut ausgewaschen. Das getrocknete Semicarbazon stellt kleine, weisse Nadelchen dar, die bei der Temperatur von  $187^{\circ}\text{C}$ . konstant schmelzen. Das Semicarbazon wird in der Wärme durch verdünnte Salzsäure in seine Komponenten zerlegt, es hält sich im Gegensatz zum Phenylhydrazon dauernd unverändert. Alkohol, Äther und Benzol lösen das Semicarbazon leicht auf, in Wasser ist es unlöslich.

## Analyse:

0,168 gr Substanz lieferten bei  $14^{\circ}\text{C}$ . und 763 mm Barometerstand 27,1 cem Stickstoff.

Berechnet:

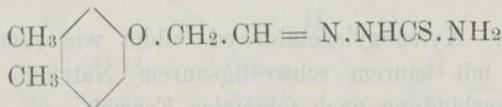
Gefunden:

für  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ 

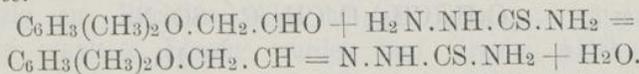
N = 19 %

N = 19,05 %

## Thiosemicarbazon.



Das Thiosemicarbazon wurde analog dem Semicarbazon dargestellt. Die Reaktion findet nach der Gleichung statt:



Eine wässrige Lösung von salzsaurem Thiosemicarbazid und essigsäurem Natrium wurde mit Xylenoxylacetaldehyd gekocht und häufig geschüttelt. Es schieden sich alsbald weisse Klümpchen ab, die sich nach völligem Erkalten der Flüssigkeit in entsprechender Menge vorfanden. Die ent-

standene Verbindung lässt sich aus heissem Alkohol und auf späterem Zusatz von Wasser leicht umkrystallisieren.

Getrocknet besteht das Thiosemicarbazon aus kleinen, gelblich scheinenden und geruchlosen Kryställchen, die bei  $124^{\circ}$ — $125^{\circ}$  schmelzen.<sup>1</sup>

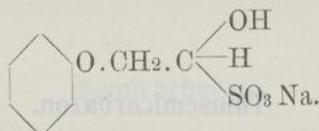
In Alkohol und Äther ist das Thiosemicarbazon löslich, in Wasser vollständig unlöslich.

Analyse:

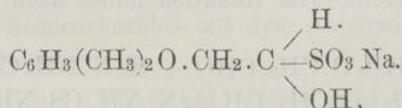
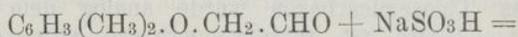
0,184 gr Substanz lieferten 0,178 gr Ba SO<sub>4</sub>.

Berechnet:	Gefunden:
für C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> ON <sub>3</sub> S	
S = 13,5 %	S = 13,25 %.

#### Bisulfitverbindung.



Der Xylenoxylacetaldehyd bildet wie sämtliche Aldehyde mit saurem schwefligsaurem Natrium leicht die Doppelverbindung nach folgender Formel:



Die wässrige Lösung des Natriumbisulfits wurde mit Aldehyd gekocht; nach langsamem Einengen der Flüssigkeit schied sich die Verbindung in Form von weissen krystallinischen Blättchen ab; dieselben lassen sich aus verdünntem Alkohol leicht umkrystallisieren und stellen im getrocknetem Zustande schöne weisse Blättchen dar.

Die wässrige Lösung derselben ist leicht wieder spaltbar unter Rückbildung des Aldehyds; beim Erwärmen in verdünnten Säuren oder Alkalien wird die Verbindung in ihre Komponenten zerlegt; in Wasser löst sie sich leicht, dagegen schwerer in Alkohol.

## Analyse:

0,1943 gr Substanz gaben 0,1312 Ba SO<sub>4</sub>.

Berechnet:

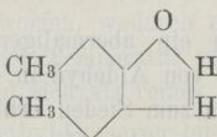
Gefunden:

für C<sub>10</sub> H<sub>13</sub> O<sub>5</sub> SNa

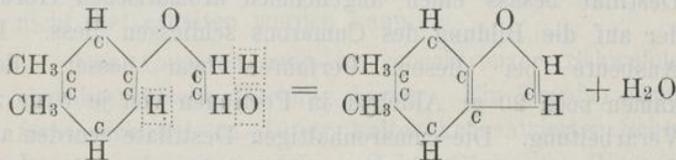
S = 11,94 %

S = 12,3 %.

## 4-5 Di-Methyl-Cumaron.



Nach der Methode von Stoermer<sup>1</sup> und Gieseke<sup>2</sup> gelangte ich nach folgender Gleichung zu dem zugehörigen Cumaron:



Fünfzehn Gramm Chlorzink wurden in fünfzig Gramm Eisessig am Rückflusskühler bis zur Lösung erwärmt; in die erkaltete Lösung wurden fünf Gramm Aldehyd auf einmal eingetragen und das Gemisch 10 Minuten lang rückfließend erhitzt; darauf ohne Verzug in eine konzentrierte Lösung von Ätznatron gegossen — und dem Wasserdampfstrom unterworfen. Es zeigten sich aber

<sup>1</sup>) Habilitationsschrift, Rostock 1897.

<sup>2</sup>) Inaug.-Dissert. Rostock 1897.

nur Spuren von Cumaron in der Vorlage. Sobald der Aldehyd mit der Chlorzinklösung in Berührung kam, machte sich die Reaktion durch Erwärmen und durch die eintretende gelbe Färbung bemerkbar; es färbte sich die Flüssigkeit nach einigen Minuten dunkler und bei dem Erwärmen über freier Flamme ging sie in braun und nach Verlauf der zehn Minuten in tiefes schwarzbraun über.

Die geringe Ausbeute des Cumarons liess auf eine zu lange Einwirkung der Chlorzinklösung auf dem Aldehyd schliessen. — Nach der Unterbrechung der Operation befanden sich in dem Rundkolben, durch den der Dampfstrom geleitet wurde, in grosser Menge braune, spröde, rundliche Stücke von etwa Erbsen- bis Bohnengrösse, welche vermutlich durch Polymerisation oder Condensation entstanden waren.

Es wurde nun ein abermaliger Versuch angestellt, indem die Mischung von Aldehyd in der Chlorzinkessigsäurelösung nur eben bis zum Sieden erhitzt wurde. Das mit Ätznatron alkalisch gemachte Gemenge wurde dem Dampfstrom ausgesetzt, und das gebildete Produkt destillierte in Form von kleinen, weisslichen Öltröpfchen über. Das Destillat besass einen angenehmen aromatischen Geruch, der auf die Bildung des Cumarons schliessen liess. Die Ausbeute bei diesem Verfahren war besser, doch kamen noch 20 gr Aldehyd in Portionen von je 5 gr zur Verarbeitung. Die cumaronhaltigen Destillate wurden ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther durch Destillation entfernt; es blieben ca. 1,5 gr gelbe, ölige Flüssigkeit zurück, welche der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Ein geringes Quantum destillierte bei einer Temperatur von  $220^{\circ}$ — $224^{\circ}$  C. über; leider liess sich mit der geringen Ausbeute der konstante Siedepunkt nicht ermitteln.

Zur Erzielung grösserer Ausbeuten an Cumaron brachte ich eine kleine Modification des Verfahrens in Anwendung. Statt Aldehyd wurde das Xylenoxylacetal

der Einwirkung unterworfen. 15 gr Chlorzink wurden in 50 gr Eisessig gelöst, der heissen Lösung 5 gr Acetal hinzugegeben und das Gemenge bis zum einmaligen Aufsieden rückfliessend erhitzt. Die noch heisse Flüssigkeit wurde dann sogleich in eine konzentrierte Ätznatronlösung gegossen und mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Destillat roch stark nach Essigäther, der sich als Nebenprodukt gebildet hatte, und das vermutete Cumaron wurde in Form von weissen Öltropfen übergerissen.

Auf Zusatz von Acetal zu der heissen Chlorzinklösung tritt zuerst eine grünliche Färbung ein, welche später in gelb und zuletzt in gelbbraun übergeht.

Das aus dem Destillat durch Ausäthern erhaltene ölige Produkt wurde einer mehrmaligen fraktionierten Destillation unterworfen, wodurch eine Flüssigkeit erhalten wurde, die bei einer Temperatur von  $221^{\circ}$  C. gleichmässig überdestillierte und sich als reines Cumaron erwies.

Das 4,5-Dimethyl-Cumaron bildet ein schwach gelblich gefärbtes Öl vom Siedepunkt von  $221^{\circ}$  C. und besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch. Es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche durch Abkühlung nicht fest erhalten werden kann.

Das Cumaron ruft in concentrirter Schwefelsäure charakteristische Färbung hervor. Ein Tropfen Cumaron färbt sich mit ca. 10 gr kalter concentrirter Schwefelsäure bordeauxrot. Die gefärbte Säure, in Wasser gegossen, verursacht schwache Grünfärbung. Bromwasser wird durch Cumaron sogleich entfärbt. Äther, Alkohol und Benzol lösen es mit Leichtigkeit auf; in Wasser ist es unlöslich. Das Cumaron besitzt das spez. Gew. 1,060 bei  $15^{\circ}$  C.

Der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt färbt sich das Cumaron im verschlossenen Glase allmählich schwach gelbbraun.

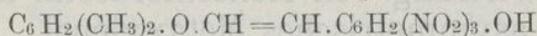
An Ausbeute wurden nur 8 % der Theorie erzielt.



Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{10}O$	
C = 82,19 %	C = 82,15 %
H = 6,85 „	H = 6,90 „

Die Untersuchung wurde in dem physikalischen Institut zu Rostock mittelst des Abbe's Refraktometers unter der liebenswürdigen Anleitung des Professors Herrn Dr. Matthiessen ausgeführt. Ich fühle mich veranlasst an dieser Stelle für die freundliche Unterstützung dem Herrn Professor Dr. Matthiessen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

#### Pikrat des 4—5. Dimethylcumarons.



Zur genaueren Charakterisierung des Dimethylcumarons wurde noch ein Derivat desselben dargestellt; und zwar das Pikrat, eine additionelle Verbindung des Cumarons mit der Pikrinsäure.

Die molekularen Mengen von Pikrinsäure und Cumaron wurden in einem Reagensrohre gemischt und sehr vorsichtig in demselben Gefäss bis zum völligen Schmelzen der Pikrinsäure erwärmt. Die Pikrinsäure färbt sich mit Spuren von Cumaron orangerot. — Sobald die Flüssigkeit fast erstarrt war, wurde die krystallinische Masse in heissem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und solange mit Wasser verdünnt bis eine Trübung eintrat; nach einiger Zeit schied sich das Pikrat in gelben, nadelförmigen Krystallen ab. Letztere wurden noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert, gut ausgewaschen und getrocknet. Das Pikrat stellt schöne gelbe Nadeln dar, die zwischen  $65^\circ$  und  $66^\circ C.$  schmelzen und sich in Alkohol und Äther leicht lösen; es besitzt den angenehmen cumaronartigen Geruch. Die Verbindung darf nicht längere Zeit auf Thonplatten bleiben, sondern muss, sobald sie von der Feuchtigkeit be-

freit ist, in ein gutschliessendes Gefäss gebracht werden, da das Pikrat leicht in seine Komponenten zerfällt.

## Analyse:

0,117 g Substanz gaben 11,3 ccm Stickstoff bei 12° C. und 751 mm Druck.

Berechnet:

Gefunden:

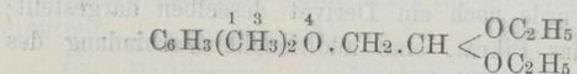
für  $C_{16}H_{13}O_8N_3$ 

N = 11,2 %.

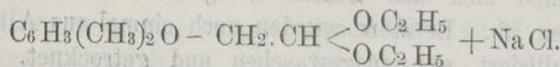
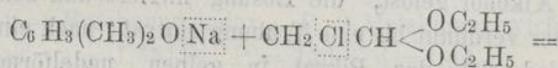
N = 11,32 %.

## Einwirkung von Monochloracetal auf asymmetrisches Metaxylenol.

### Asymmetrisches-m-Xylenoxyacetal.



Die Darstellung des a-m-Xylenoxyacetals ist dieselbe wie bei der entsprechenden o-Verbindung. Molekulare Mengen von Xylenol, Monochloracetal und Natrium in alkoholischer Lösung wurden der Einwirkung in der Weise unterworfen, dass sie während 20 Stunden bei einer Temperatur von 160° C. im Schiessrohr erhitzt wurden. Die Reaktion verläuft nach der Formel:



Das Gemisch war nach dem Erhitzen von goldgelber Farbe und in reichlicher Menge mit Kochsalz durchsetzt. Das Einwirkungsprodukt wurde mit Wasser verdünnt, darauf Natronlauge hinzugesetzt und stark geschüttelt. Das nun entstandene Acetal schied sich in reichlicher

Menge an der Oberfläche ab, es wurde isoliert und die acetalhaltige Flüssigkeit ausgeäthert; die ätherische Lösung nebst dem unreinen Acetal wurden über Chlorcalcium getrocknet und der fraktionierten Destillation unterworfen. Das Acetal, durch mehrmalige Destillation völlig analysenrein erhalten, siedete bei  $273^{\circ}$  C. unter gewöhnlichem Druck und bei  $148^{\circ}$  C. unter einem Druck von 15 mm. Es stellt eine farblose, wenig riechende Flüssigkeit dar von öliger Konsistenz, die durch eine Kältemischung nicht in den festen Zustand übergeführt werden konnte.

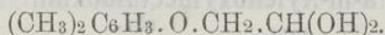
Mit dem o-Xylenoxylacetal zeigt es grosse Ähnlichkeit; es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, löslich in Alkohol und Äther und verhält sich gegen Fehlingsche Lösung indifferent. Sein spez. Gew. beträgt 1,995 bei  $16^{\circ}$  C. Die Ausbeute betrug 65% der Theorie.

#### Analyse:

0,1290 gr Substanz lieferten 0,3334  $\text{CO}_2$  und 0,1100  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet:	Gefunden:
für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$	
C = 70,59 %	C = 70,46 %
H = 9,24 „	H = 9,45 „

#### a-m-Xylenoxylacetaldehydhydrat.



Die Verseifung des a-m-Xylenoxylacetals wurde ebenso ausgeführt wie bei der o-Verbindung.

20 gr Acetal wurden in Portionen von je 10 gr mit der zehnfachen Menge Wasser und 2 gr verdünnter Schwefelsäure drei Stunden lang rückfliessend erhitzt. Zur Verhinderung des Stossens der kochenden Flüssigkeit wurden in dieselbe einige Siedesteinchen gethan. Nach

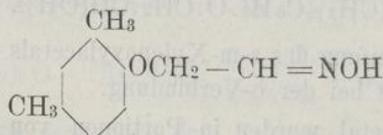
fast vollendeter Reaktion schwimmt der gebildete Aldehyd als ein dickflüssiges Öl an der Oberfläche des Wassers; Bei der Destillation mit Wasserdämpfen wird zuerst das unzersetzte Acetal übergerissen und muss aus der Vorlage entfernt werden, da es die Krystallisation des Aldehyds verhindert. Der Aldehyd destilliert in Form von kleinen weissen Öltröpfchen über, welche sich in der mit Eis gekühlten Vorlage krystallinisch abscheiden. Der Aldehyd lässt sich aus Wasser leicht umkrystallisieren und stellt dann lange weisse nadelförmige Bündel von angenehmem Citronengeruch dar. In den organischen Lösungsmitteln ist er leicht löslich, schwer löslich dagegen in Wasser; sein Schmelzpunkt liegt bei  $162^{\circ}$ . Er zeigt das allgemeine Verhalten der Aldehyde, reducirt daher auch Silberlösung und Fehlingsche Lösung. Das m-Xylenoxylacetal lieferte eine reichlichere Ausbeute an Aldehyd als die o-Verbindung.

#### A n a l y s e:

0,1734 gr Substanz gaben 0,4172  $\text{CO}_2$  und 0,1260  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet:	Gefunden:
für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$	
C = 65,93 %	C = 65,62 %
H = 7,69 „	H = 8,07 „

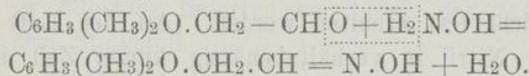
#### a-m-Xylenoxylacetaldoxim.



Zur genaueren Charakterisierung des a-m-Xylenoxylacetaldehyds wurde das Oxim aus demselben dargestellt. Durch Zusammenbringen der neutralisierten Hydroxylaminlösung und der wässerigen Aldehydlösung wurde das

Oxim erhalten; dasselbe krystallisiert nach einiger Zeit aus der Flüssigkeit in schneeweissen, langen Nadeln, die sich aus Wasser leicht umkrystallisieren und nach dem Auswaschen analysenrein erhalten lassen. Das Oxim bildet weisse geruchlose Nadeln, die bei 98° C. schmelzen, sie werden von Alkohol und Äther leicht gelöst.

Die Umsetzung verläuft nach folgender Gleichung:



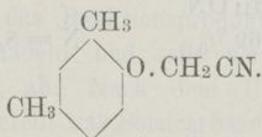
#### Anal yse:

0,091 gr Substanz ergaben bei 13° und 755 mm Barometerstand 6,2 ccm Stickstoff.

Berechnet:  
für C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N  
N = 7,82 %

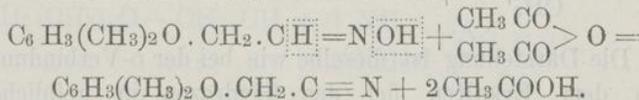
Gefunden:  
N = 7,99 %

#### Nitril.



Durch Abspaltung eines Moleküls Wasser aus dem a-m-Xylenoxylaldoxim wurde dasselbe mittelst Essigsäureanhydrid in das Nitril übergeführt.

Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:



Zur Darstellung des Nitrils wurden 20 gr Oxim mit 200 gr Essigsäureanhydrid etwa 30 Minuten am Rückflusskühler über freier Flamme gekocht und das Reaktionsprodukt in etwa  $\frac{3}{4}$  Liter Wasser gegossen. Die Flüssigkeit wurde dann mit Natriumkarbonat neutralisiert,

darauf ausgeäthert, der Äther über Chlorcalcium getrocknet und fractioniert. Das entstandene Produkt musste mehrmals der fractionierten Destillation unterworfen werden.

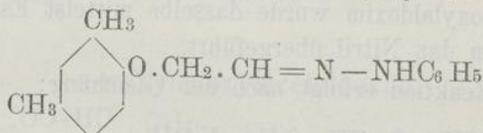
In reinem Zustande stellt das Nitril eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit von ätherischem lauchartigem Geruche dar. Durch starke und anhaltende Abkühlung konnte das Nitril nicht fest erhalten werden. An der Luft färbte sich das Nitril in verhältnismässig kurzer Zeit intensiv gelb, mit Wasser ist es nicht mischbar, sondern sinkt in demselben zu Boden; es hat das spez. Gewicht 1,036 bei 17° C., der Siedepunkt liegt zwischen 259° und 260° C. bei gewöhnlichem Druck. In Alkohol und Äther löst sich das Nitril leicht auf. Die theoretische Ausbeute betrug 17 %.

Analyse:

0,175 gr Substanz lieferten bei 19° C. und 759 mm Barometerstand 13,5 ccm feuchten Stickstoff.

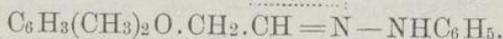
Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{11}ON$	
N = 8,69 %	N = 8,85 %

**a-m-Xylenoxylacetaldehydphenylhydrazon.**



Die Darstellung ist dieselbe wie bei der o-Verbindung; nach dem Erkalten fiel das Hydrazon in gelblichen Blättchen aus, welche sich aus heissem Alkohol auf Zusatz von Wasser leicht umkrystallisieren liessen. Das gegen den Sauerstoff der Luft sehr empfindliche Hydrazon muss schnell auf Thonplatten getrocknet und in ein gut schliessendes Gefäss gebracht werden; es stellt

hellgelbe Blättchen dar, die nicht völlig farblos erhalten werden konnten; dieselben schmelzen zwischen  $91^{\circ}$  und  $92^{\circ}$  C. Die Bildung des Hydrazons verläuft nach der Gleichung:



Analys e:

0,057 gr Substanz lieferten bei  $17^{\circ}$  C. und 757 mm Druck 5,3 ccm Stickstoff.

Berechnet:

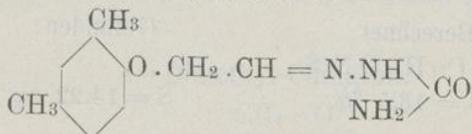
Gefunden:

für  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ON}_2$

N = 11,02 %

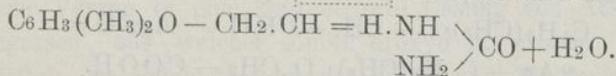
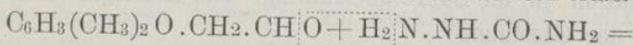
N = 10,75 %.

### Semicarbazon.



Darstellung wie bei der o-Verbindung; nach starkem Schütteln schied sich das Reaktionsprodukt teils in Form von feinen Krystallnadeln und teils als ölige Massen, die später erstarrten, ab. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol stellt das Semicarbazon kleine weisse Nadelchen dar, die bei der Temperatur von  $116^{\circ}$  bis  $117^{\circ}$  schmelzen.

Der Aldehyd setzt sich mit dem Carbazid nach der Formel um:



Analys e:

0,0430 gr Substanz ergaben bei  $16^{\circ}$  C. und 759 mm Barometerstand 7,1 ccm Stickstoff.

Berechnet:

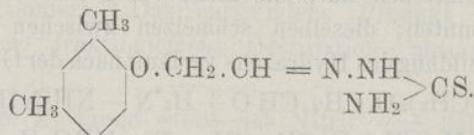
Gefunden:

für  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$

N = 19 %

N = 19,23 %.

### Thiosemicarbazon.



Die Darstellungsweise des Thiosemicarbazons aus dem Thiosemicarbazid und dem Aldehyd ist dieselbe wie bei dem Semicarbazon. In reinem getrockneten Zustande stellt das Thiosemicarbazon kleine geruchlose Nadelchen von weissgelber Farbe dar, deren Schmelzpunkt bei 126° C. liegt. Von Alkohol und Äther wird das Thiosemicarbazon gelöst, nicht aber von Wasser.

Analyse:

0,213 g Substanz gaben 0,221 g Ba SO<sub>4</sub>.

Berechnet:

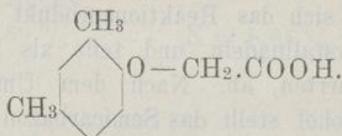
Gefunden:

für C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O N<sub>3</sub>S.

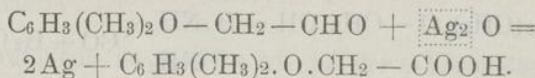
S = 13,5 %.

S = 14,22 %.

### Xylenoxylessigsäure.



Der Xylenoxylacetaldehyd lässt sich wie alle Aldehyde mittelst Chromsäure oder Salze edler Metalle leicht durch Oxydation in die Säure überführen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

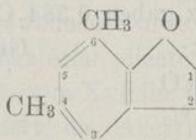


Zur Darstellung der Säure kommt am besten frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Silberoxyd in grossem Überschuss zur Anwendung. Sieben Gramm Silberoxyd und 2 Gramm Aldehyd wurden in einem 500 g Kolben, der etwa bis zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllt war, mehrere Stunden rückfliessend über freier Flamme bis zum

völligen Verschwinden des Aldehydgeruches gekocht. Die noch heisse Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt und filtriert, nach kurzer Zeit schied sich die Säure in grossen weissen krystallinischen Blättchen ab, welche zwecks Reinigung aus Wasser umkrystallisiert wurden. Nach dem Umkrystallisieren stellt die Säure nicht Blättchen, sondern kleine weisse Nadeln, die bei langsamem Erhitzen bei 139° C. scharf niederschmelzen, dar; dieselben sind völlig geruchlos und lassen sich in Wasser, Alkohol und Äther lösen.

Das Silbersalz der Xylenoxylessigsäure konnte wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht näher untersucht werden.

#### 4,6-Dimethyl-Cumaron.



Die Darstellung dieses Dimethyl-Cumarons ist dieselbe, wie sie für 4,5-Dimethyl-Cumaron beschrieben ist. Es wurden drei Teile Chlorzink in zehn Teilen concentrirter Essigsäure heiss gelöst und dieser Lösung ein Teil a-m-Xylenoxylacetal hinzugeben; das Gemenge bis zum einmaligen Aufwallen am Rückflusskühler erhitzt und ohne Verzug in eine konzentrierte Lösung von Ätznatron gegossen, aus welcher Zinkhydroxyd in grosser Menge ausfiel; das gebildete Cumaron wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben und das Destillat mit Äther mehrmals extrahiert, letzterer verjagt und das zurückbleibende gelbe Produkt der fraktionierten Destillation unterworfen. Das Cumaron destillierte gleichmässig bei gewöhnlichem Druck zwischen 221°—222° als ein fast farbloses, intensivriechendes

und stark lichtbrechendes Öl über, welches die Gefäßwandungen nicht benetzt. An Ausbeute wurde fast dasselbe Resultat wie bei dem 4,5-Dimethyl-Cumaron erzielt.

Das 4,6-Dimethyl-Cumaron zeigt ähnlich wie das schon beschriebene, auch ganz besondere Farbenreaktion. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine methylviolette Färbung; einige Tropfen dieser gefärbten Flüssigkeit in Wasser gegossen, entfärben sich vollständig. Bromwasser wird durch Cumaron ganz entfärbt; in Alkohol und Äther ist es löslich, während es in Wasser zu Boden sinkt, sein spec. Gewicht beträgt 1,036 bei 16° C. und der Brechungsindex  $n_D$  1,5412 bei 16° C. Wasser hatte den Brechungsindex  $n_D = 1,3341$ . Nach der Berechnung ist die gefundene Molekularrefraktion  $M = 44,29$ , während die berechnete für  $C_{10}H_{10}O$   $\overline{M} = 43,68$  beträgt.

## Analyse:

0,121 gr Substanz gaben 0,364  $CO_2$  und 0,079  $H_2O$ .

Berechnet:

Gefunden:

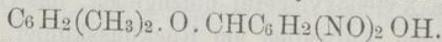
für  $C_{10}H_{10}O$ 

C = 82,19 %

C = 81,98 %

H = 6,85 „

H = 7,19 „

**Pikrat des 4-6 Dimethyl-Cumarons.**

Zur Darstellung dieser additionellen Verbindung wurden molekulare Mengen von Trinitrophenol und dem 4,6-Dimethyl-Cumaron vorsichtig bei gelinder Wärme zusammengeschmolzen, nachdem das Gemisch zu einer krystallinischen Masse erstarrt war, wurde es in heißem Alkohol gelöst und auf Zusatz von wenig Wasser krystallinisch abgeschieden. Das abfiltrirte Pikrat wurde noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert. In reinem, getrocknetem Zustande stellt es schöne gelbe Nadeln von aromatischem

Geruche dar, die zwischen 78°—79° schmelzen und sich in Alkohol und Äther leicht lösen.

Analyse:

0,108 gr Substanz lieferten bei 20° C. und 761 mm Druck 10,8 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{13}O_3N_3$	
N = 11,2 %	N = 11,45 %.

### Einwirkung von Monochloracetal auf symmetrisches m-Xylenol. (1,3,5).

Die Darstellung des s-m-Xylenol wurde nach der von Töhl<sup>1</sup> angegebenen Methode ausgeführt; während das entsprechende symmetrische m-Xylidin nach den Angaben von Wroblewsky<sup>2</sup> gewonnen wurde.

Als Ausgangsmaterial diente das durch Destillation gut gereinigte 1, 3, 4-m-Xylidin. Dieses wurde acetyliert, das Acetylid nitriert, die Acetylgruppe abgespalten, die Amidogruppe durch salpetrige Säure und Alkohol entfernt und das so gewonnene Nitrometaxylo<sup>l</sup>,  $C_6H_3\overset{1}{CH_3}\overset{3}{CH_3}\overset{5}{CH_3}NO_2$  in das symmetrische m-Xylidin  $C_6H_3\overset{1}{CH_3}\overset{3}{CH_3}\overset{5}{NH_2}$  durch Reduktion übergeführt; letzteres lieferte durch Diazotieren und Kochen mit Wasser das s-m-Xylenol,  $C_6H_3\overset{1}{CH_3}\overset{3}{CH_3}\overset{5}{OH}$ , welches zwecks Reinigung mit Wasserdämpfen übergetrieben und dann noch für sich destilliert wurde. Das s-m-Xylenol stellte in reinem Zustande einen weissen Körper dar, der aus Wasser in langen feinen Nadeln kristallisierte, welche den Schmelzpunkt 64° und den kon-

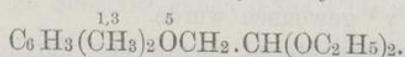
<sup>1</sup>) Dissertation Rostock 1886.

<sup>2</sup>) Wroblewsky, Ann. 207,91.

stanten Siedepunkt 219,5 zeigten. Die Temperaturen stimmten genau mit denen von Töhl angegebenen überein.

Die Darstellung dieses Präparates konnte wegen der grossen Quantitäten Ausgangsmaterials, welches zur Verarbeitung umfangreiche Gefässe wie auch den entsprechenden Platz forderte, nicht in dem chemischen Institut zu Rostock vorgenommen werden, sondern wurde in der chemischen Fabrik — Besitzer Herr Dr. Witte in Rostock — zu Bramow ausgeführt. Für die mir freundlichst bei dieser Arbeit gewährte Unterstützung spreche ich hiermit dem Herrn Moschner, Direktor der Fabrik, meinen verbindlichsten Dank aus.

### Symmetrisches m-Xylenoxylacetal.



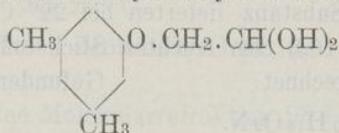
Diese Verbindung wurde nach der schon angegebenen Methode erhalten. In analysenreinem Zustand stellt das Acetal eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit von ölicher Konsistenz dar. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 287°—288° C. und hat das spez. Gew. 0,998 bei 20° C. An Ausbeute wurde etwa 70 % der Theorie nach erzielt.

#### Analysen:

0,1371 gr Substanz lieferten 0,3548 CO<sub>2</sub> und 0,1140 H<sub>2</sub>O.

Berechnet:	Gefunden:
für C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	
C 70,59 %	C 70,53 %
H 9,24 „	H 9,40 „

### Symmetrisches m-Xylenoxylacetaldehydhydrat.



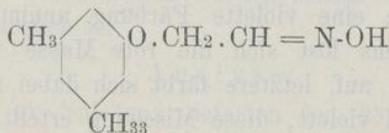
Der Aldehyd wurde auf dem schon beschriebenen Wege, nämlich durch Verseifung des s-m-Xylenoxylacetals erhalten. Er krystallisiert aus Wasser in schönen, weissen zusammenhängenden Nadeln, die einen angenehmen aromatischen Geruch besitzen und sich in Alkohol und Äther leicht lösen. Die Abspaltung des Krystallwassers bei der Fraktionierung im Vacuum wollte nicht gelingen, da sogleich eine Zersetzung des Aldehyds eintrat. Er schmilzt bei 68° C.

#### A n a l y s e:

0,1899 gr Substanz ergaben 0,1330 H<sub>2</sub>O und 0,4607 CO<sub>2</sub>.

Berechnet:	Gefunden:
für C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	
C 65,93 %	C 66,17 %
H 7,69 „	H 7,74 „

### s-m-Xylenoxylacetaldoxim.



Das Oxim lässt sich nach der gewöhnlichen Methode aus Hydroxylamin und Aldehyd erhalten, wobei das Reaktionsprodukt in langen weissen Nadeln aus der Lösung krystallisiert, die sich durch Umkrystallisieren leicht reinigen lassen.

Das Oxim schmilzt bei 100,5° C., es ist völlig geruchlos und löst sich in Alkohol und Äther.

## Analyse:

0,1523 gr Substanz lieferten bei 22° C. und 761 mm  
Barometerstand 10,8 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:

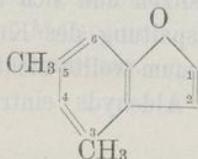
Gefunden:

für  $C_{10}H_{13}O_2N$ .

N = 7,82 %

N = 8,04 %.

## 3,5-Dimethyl-Cumaron.



Zur Darstellung dieses Condensationsproductes durfte das Acetal mit der 33procentigen Chlorzinklösung nur bis zum einmaligen Aufsieden erhitzt werden. Das so erhaltene Cumaron stellt eine klare farblose, dünnflüssige Flüssigkeit dar, welche stark lichtbrechend ist und die Gefäßwandungen nicht benetzt, auch nicht krystallisiert, und die gewöhnlichen Cumaronreaktionen zeigt.

Einige Tropfen von Cumaron in kalte konzentrierte Schwefelsäure gegossen erstarren zu einer weissen Masse, welche sich nach einiger Zeit rot färbt, während die Schwefelsäure eine violette Färbung annimmt. Infolge des Erwärmens löst sich die rote Masse völlig in der Schwefelsäure auf, letztere färbt sich dabei rotviolett und später dunkel violett, diese Mischung erteilt Wasser eine grünliche Färbung. Bromwasser wird von reinem Cumaron sogleich entfärbt.

Es wurden etwa 10 % Ausbeute der Theorie nach erhalten. Das 3,5-Dimethyl-Cumaron siedet unter gewöhnlichem Druck bei 219° C. und hat das spez. Gew. 1,037 bei 20° C. Der Brechungsindex beträgt  $n_D$

= 1,5485 bei 21,0° C. und die Constante für Wasser  
 $n_D = 1,3350$  bei 21° C.

Berechnete Molekularrefraktion für  $C_{10}H_{10}O$   $\overline{M} = 43,68$ .

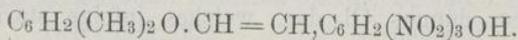
Gefundene Molekularrefraktion  $\overline{M} = 44,73$ .

A n a l y s e:

0,1341 gr Substanz ergaben 0,4032 Kohlensäure und  
 0,0886 Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{10}O$ .	
C = 82,19 %	C = 81,95 %
H = 6,85 „	H = 7,31 „

**Pikrat des 3,5-Dimethyl-Cumarons.**



Pikrinsäure bildet mit dem 3,5-Dimethyl-Cumaron ein  
 in sehr schönen und citronengelben Nadeln krystallisierendes  
 Additionsprodukt vom Schmelzpunkt 61,5° C., das den  
 angenehmen aromatischen Geruch besitzt und in Alkohol  
 und Äther löslich ist.

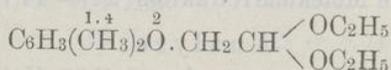
A n a l y s e:

0,2010 gr Substanz lieferten bei 23° und 758 mm  
 Druck 19,9 ccm feuchten N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{13}O_8N_3$	
N = 11,2 %	N = 11,122 %.

## Einwirkung von Monochloracetal auf p-Xylenol.

### Para-Xylenoxylacetal.



Diese Verbindung wurde in analoger Weise wie die schon beschriebenen Acetale dargestellt. Molekulare Mengen von Monochloracetal, Natrium und p-Xylenol wurden im zugeschmolzenen Rohre 20 Stunden lang auf 160° C. erhitzt. Hierauf das Reaktionsprodukt in ein grösseres Quantum Wasser gegossen und dann Natronlauge zur Bindung von unzersetztem Xylenol hinzugegeben.

Die ganze Flüssigkeit wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Acetal destillierte unter gewöhnlichem Druck bei der Temperatur von 278—279°; in reinem Zustande stellt es ein völlig farbloses, schwach aromatisch riechendes, dünnes Öl dar, welches infolge starker Abkühlung nicht fest erhalten werden konnte; mit Wasser ist es nicht mischbar, von Äther und Alkohol wird es leicht gelöst; sein spez. Gew. beträgt 0,972 bei 16° C. Die theoretische Ausbeute betrug 68 %.

### A n a l y s e:

0,171 gr Substanz ergaben 0,442 CO<sub>2</sub> und 0,144 gr H<sub>2</sub>O.

Berechnet:

für C<sub>14</sub> H<sub>22</sub> O<sub>3</sub>

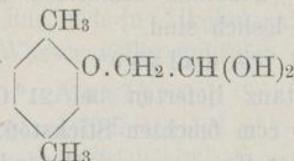
C = 70,59 %

H = 9,24 „

Gefunden:

C = 70,05 %

H = 9,35 „

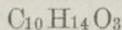
**p-Xylenoxylacetaldehydhydrat.**

Der nach der schon angegebenen Methode gewonnene p-Xylenoxylacetaldehyd ist ein weisser, aromatisch riechender Körper, der in Form von kleinen Nadeln krystallisiert. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser wird er völlig analysenrein erhalten. Mittelst Destillation im Vakuum lässt sich das Wasser nicht abspalten, da sich der Aldehyd beim Erhitzen völlig zersetzt; er zeigt dasselbe Verhalten gegen Silber und Kupferlösungen wie alle Aldehyde; in Alkohol und Äther ist er leicht, dagegen in Wasser etwas schwer löslich; sein Schmelzpunkt liegt zwischen 63° und 64° C. An theoretischer Ausbeute des Aldehyds wurden 71% erzielt.

## Analyse:

0,112 gr Substanz lieferten 0,270 CO<sub>2</sub> und 0,081 H<sub>2</sub>O.

Berechnet für:                      Gefunden:

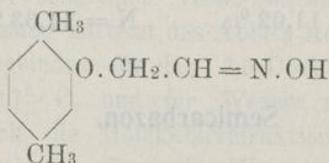


C = 65,93 %

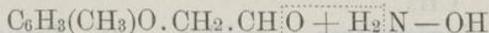
C = 65,71 %

H = 7,69 „

H = 8,03 „

**p-Xylenoxylacetaldoxim.**

Das Oxim entsteht durch längeres Kochen des p-Xylenoxylacetaldehyds mit Hydroxylaminlösung nach der Umsetzungsformel:



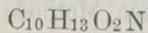
Es bildet in getrocknetem Zustande schneeweisse Na-

deln, die bei 164° konstant schmelzen und in Alkohol, Äther und Wasser löslich sind.

**A n a l y s e :**

0,121 gr Substanz lieferten bei 21° C. und 764 mm Barometerstand 8,4 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für

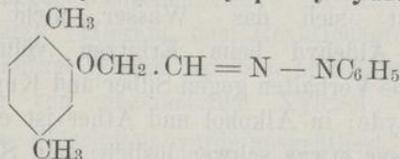


N = 7,82 %

Gefunden:

N = 7,94 %

**p-Xylenoxylacetaldehydphenylhydrazon.**

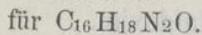


Als Derivat des p-Xylenoxylacetaldehyds wurde das Hydrazon dargestellt, welches in rötlich gelben Blättchen krystallisiert, die sich sehr bald, auch abgeschlossen von der Luft, rotbraun färben und dann zerfließen. Das Hydrazon besitzt den Schmelzpunkt 91° C.

**A n a l y s e :**

0,0792 gr Substanz ergaben bei 22° C. und 762 mm Druck 7,9 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:

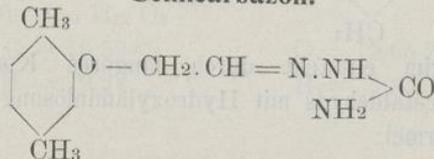


N = 11,02 %

Gefunden:

N = 11,33 %

**Semicarbazon.**



Das Semicarbazon, welches aus Semicarbazid und dem p-Xylenoxylacetaldehyd gewonnen wurde, stellt

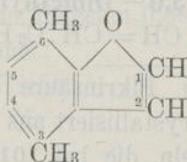
in reinem Zustande krystallinische Nadeln dar, die bei  $104^{\circ}$  C. schmelzen und sich in Alkohol, Äther und Benzol lösen, dagegen in Wasser völlig unlöslich sind.

A n a l y s e :

0,1291 gr Substanz lieferten bei  $25^{\circ}$  C. und 759 mm Druck 21,4 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{15}N_3O_2$	
N = 19 0/0	N = 19,24 0/0

3,6-Dimethyl-Cumaron.



Die Condensation des p-Xylenoxylacetals zu dem Cumaronring unter Abspaltung des Acetalrestes wurde nach der schon beschriebenen Methode ausgeführt.

Das 3,6-Dimethyl-Cumaron ist seinen Isomeren sehr ähnlich, es ist stark lichtbrechend und riecht angenehm aromatisch; trotz starker Abkühlung lässt es sich nicht in den festen Aggregatzustand überführen. Es siedet bei  $216^{\circ}$  C.; sein spez. Gew. beträgt 1,041 bei  $17^{\circ}$  C. Die Bestimmung mittelst des Abbe's Refraktometers ergab den Brechungsindex für das 3,6-Dimethyl-Cumaron  $n_D = 1,5490$  bei  $17^{\circ}$  C. und für Wasser  $n_D = 1,3336$ ; daraus ergibt sich die Molekularrefraktion  $M = 44,60$ , während die berechnete für die Formel  $C_{10}H_{10}O$   $\sqrt[4]{43,68}$  beträgt. Das 3,6-Dimethyl-Cumaron färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure erst violett, später

beim Erwärmen tiefblau und beim Wasserzusatz tritt Entfärbung ein.

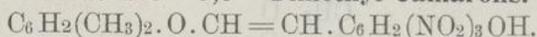
Bromwasser wird durch Cumaron leicht entfärbt. In Alkohol und Äther ist es löslich.

**A n a l y s e:**

0,1157 gr Substanz lieferten 0,3465 CO<sub>2</sub> und 0,0743H<sub>2</sub>O.

Berechnet:	Gefunden:
für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	
C = 82,19 %	N = 81,67 %
H = 6,85 „	H = 7,13 „

**Pikrat des — 3,6 — Dimethyl-Cumarons.**



Das Pikrat, aus Pikrinsäure und 3,6-Dimethyl-Cumaron dargestellt, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, gelben Nadeln, die bei 101° C. schmelzen. Es riecht stark nach Cumaron, in Alkohol ist es leicht löslich.

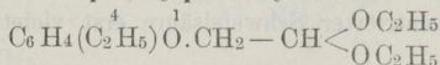
**A n a l y s e:**

0,0730 gr Substanz lieferten bei 18° C. und 758 mm Druck 7,2 cem feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> C <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	
N = 11,20 %.	N = 11,52 %.

**Einwirkung von Monochloracetal auf p-Aethylphenol.**

**p-Äthylphenoxyacetal.**



Die Darstellung des Acetals wurde durch Einwirkung molekularer Mengen von Äthylphenol, Monochloracetal und

Natrium ausgeführt. Das Gemisch wurde 20 Stunden lang im Schiessrohr auf  $160^{\circ}$  erhitzt, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, ausgeäthert, getrocknet und der fraktionierten Destillation unterworfen. Das Acetal geht unter gewöhnlichem Druck bei der Temperatur von  $288^{\circ}$ — $289^{\circ}$  C. als ein farbloses, schwach aromatisch riechendes Öl über, welches das spec. Gewicht von 1,007 bei  $20^{\circ}$  C. besitzt; in den festen Zustand konnte das Acetal durch anhaltende Abkühlung nicht übergeführt werden. Es ist stark lichtbrechend und löst sich nicht in Alkohol und Äther, mit Wasser ist es nicht mischbar. Es werden 50 % der theoretischen Ausbeute erzielt.

Analyse:

0,1473 gr Substanz lieferten 0,3802  $\text{CO}_2$  und 0,1295  $\text{H}_2\text{O}$

Berechnet:

Gefunden:

für  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$

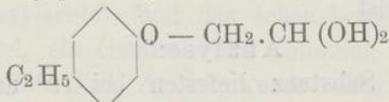
C 70,59 %

C 70,40 %

H 9,24 „

H 9,76 „

### p-Athylphenoxyacetaldehydhydrat.

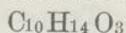


Die Überführung des Acetals in den Aldehyd wurde nach der schon angegebenen Methode ausgeführt. Der Aldehyd krystallisiert mit einem Molekül Wasser in schönen weissen Blättchen, die sich, aus Wasser umkrystallisiert, analysenrein erhalten lassen und im getrockneten Zustande einen angenehmen aromatischen Geruch besitzen. Der Körper giebt auch die allgemeinen Aldehydreaktionen; er wirkt reducirend auf alkalische Silber- und Kupferlösungen und färbt eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung violettrot, in Alkohol, Äther und Benzol ist er löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $49^{\circ}$  C. Die Ausbeute betrug 61% der Theorie

## Analyse:

0,1725 gr Substanz ergaben 0,4152 gr Kohlensäure  
und 0,1251 gr Wasser.

Berechnet:



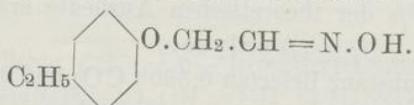
$$C = 65,93 \%$$

$$H = 7,69 \%$$

Gefunden:

$$C = 65,62 \%$$

$$H = 8,05 \%$$

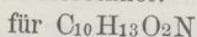
**p-Äthylphenoxylacetaldoxim.**

Zur Charakterisierung des Äthylphenoxylacetaldehyds wurde das Oxim dargestellt, welches aus Hydroxylamin und Aldehyd unter Abspaltung eines Moleküls Wasser leicht zu erhalten ist. Es krystallisiert aus Wasser in schönen weissen Nadeln, welche den Schmelzpunkt  $104^\circ$  besitzen. Von den organischen Lösungsmitteln wird das Oxim leicht gelöst.

## Analyse:

0,1713 gr Substanz lieferten bei  $19^\circ$  und 758 mm  
Barometerstand 12,1 ccm feuchten Stickstoff.

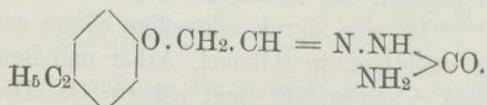
Berechnet:



$$N = 7,82 \%$$

Gefunden:

$$N = 8,09 \%$$

**Semicarbazon.**

Dieses Reaktionsprodukt aus dem Aldehyd und

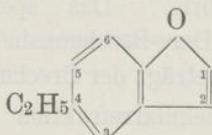
Semicarbazid stellt in analysenreinem Zustande kurze weisse Nadelchen, die bei  $173^{\circ}$  schmelzen, dar; sie lösen sich leicht in Alkohol und Äther, schwer dagegen in Wasser.

Analyse:

0,1287 gr Substanz lieferten bei  $21^{\circ}$  und 753 mm Druck 21,9 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{15}O_2N_3$	
N = 19 %.	N = 19,18 %.

**Aethyl-Cumaron.**



Zur Bildung dieses ringförmigen Körpers aus dem p-Äthyl-Phenoxyacetal fand das schon beschriebene Kondensationsmittel, ein Gemisch aus Chlorzink und Eisessig, Anwendung. Ein Teil Acetal wurde einer Lösung von 3 Teilen Chlorzink in 10 Teilen Eisessig hinzugegeben, das Gemisch rückfließend bis zum einmaligen Aufwallen erhitzt; bei längerem Erhitzen tritt allmähliche Verkohlung ein; die Isolierung wurde wie früher bewerkstelligt. Das Cumaron bildet ein stark lichtbrechendes Öl vom Siedepunkt  $217^{\circ}$ — $218^{\circ}$ , welches völlig farblos ist und einen viel intensiver aromatischen Geruch besitzt als die andern Cumarone. Beim Aufbewahren tritt keine Veränderung ein.



### Pikrat des 4-Aethyl-Cumarons.

Dieses Additionsprodukt aus Pikrinsäure und Cumaron konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Die beiden Körper zusammenschmolzen erstarrten nicht zu einer festen Masse, sondern behielten nach dem Erkalten die Consistenz eines weichen Breies. Das Gemisch auf Thonplatten gestrichen zerfiel nach einiger Zeit in seine Komponenten.

Leider konnten eine genauere Schmelzpunktbestimmung wie auch eine Analyse nicht ausgeführt werden.



Physik des 4-Achsig-Compasses

Die Addition der vier Richtungen und die beiden Punkte nicht physikalisch erhalten werden. Die beiden Körper zusammenhängend verhalten sich als ein einziges Ganzes, welches sich nach den Richtungen des Compasses einwärts bewegt. Das Gemisch aus Ton- und Eisenpulver verhält sich nach einer Zeit in seine Komponenten - 100 % Eisen - 100 % Ton.

1. Man konnte eine genaue Schwerkraftbestimmung mit dem Kompass nicht anstellen, weil die Richtungen der vier Körper nicht genau einwärts sind, sondern sich nach außen neigen. Die Kompassrose zeigt nach außen zu liegen, was die Richtung der Schwerkraft anzeigt. Die Kompassrose zeigt nach außen zu liegen, was die Richtung der Schwerkraft anzeigt. Die Kompassrose zeigt nach außen zu liegen, was die Richtung der Schwerkraft anzeigt.

Die Kompassrose zeigt nach außen zu liegen, was die Richtung der Schwerkraft anzeigt. Die Kompassrose zeigt nach außen zu liegen, was die Richtung der Schwerkraft anzeigt. Die Kompassrose zeigt nach außen zu liegen, was die Richtung der Schwerkraft anzeigt.

Die Kompassrose zeigt nach außen zu liegen, was die Richtung der Schwerkraft anzeigt. Die Kompassrose zeigt nach außen zu liegen, was die Richtung der Schwerkraft anzeigt. Die Kompassrose zeigt nach außen zu liegen, was die Richtung der Schwerkraft anzeigt.