

## Mittheilungen.

### 291. B. Aronheim: Ueber die Synthese des Phenylbutylens.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

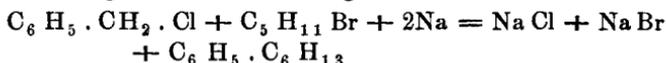
In letzter Zeit sind mehrere missglückte Versuche bekannt geworden, welche die Synthese von Kohlenwasserstoffen der Reihe  $C_6 H_5 \dots C_n H_{2n-1}$  mittelst der Einwirkung von Natrium auf die Halogenverbindungen der betreffenden Alkoholradikale bezweckten. So ist es Fittig nicht gelungen, das Allylbenzol aus Jodallyl, Brombenzol und Natrium darzustellen und auch Tollens und Wagner scheinen diese Substanz wenigstens nicht rein erhalten zu haben. Ferner hat Fuchs bei der gleichen Einwirkung von Bromvinyl kein Vinylbenzol bekommen. Gerade dadurch aber wird die synthetische Darstellung dieser Olefine um so wünschenswerther, welche Letzteren übrigens auch deshalb ein erhöhtes Interesse darbieten, weil die stufenweise Oxydation derselben Aufschluss über die Constitution des dem  $C_6 H_5$  hinzugefügten Alkoholradikals zu gewähren verspricht.

Es ist wahrscheinlich, dass wenn man bei dieser Synthese statt vom Brombenzol vom Benzylchlorid ausgeht, die Schwierigkeiten, welche der Synthese bisher entgegenstanden, vermieden werden. Andererseits ist es klar, dass man dabei gerade ebensogut zu der Kohlenwasserstoffreihe:  $C_6 H_5 \dots C_n H_{2n-1}$  gelangt, nur dass man z. B. aus Chlorbenzyl und Bromvinyl das Allylbenzol oder aus Chlorbenzyl und Jodallyl das Phenylbutylen erhalten muss. Z. B.:



Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, veranlasste mich Herr Dr. Liebermann die Synthese des Phenylbutylens zu versuchen.

Um mich von der Reaktionsfähigkeit des Benzylchlorids in der angedeuteten Richtung zu überzeugen, habe ich zuerst Chlorbenzyl auf ein Bromür der gesättigten Reihe, das Bromamyl wirken lassen, ich erhielt dabei gemäss der Gleichung:



Caprylbenzol, das ich in der ausführlichen Abhandlung genauer beschreiben werde.

Bringt man die berechneten Mengen Benzylchlorid und Jodallyl in Aether mit überschüssigem Natrium zusammen, so tritt die Reaktion sehr bald von selbst ein und ist nach 4—5 stündiger Digestion im Wasserbad beendet. Nach dem Abgiessen der ätherischen Lösung vom festen Rückstand wird erstere für sich in einem Linnemannschen Apparat fractionirt.

Bei 59° geht ein Oel über, das durch das krystallisirende Bromadditionsprodukt als Diallyl erkannt wurde. Dann steigt das Thermometer fast sofort auf 176° und zwischen dieser Temperatur und 178° geht  $\frac{1}{3}$  des ganzen Rohprodukts als wasserhelles, stark aromatisch aber auch den ungesättigten Kohlenwasserstoffen ähnlich riechendes Oel über. Der im Kolben verbleibende Rückstand siedete viel höher und erwies sich als Dibenzyl, das leicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Die bei 176—178° destillirende Substanz ergab bei der Analyse die Zahlen des Phenylbutylens

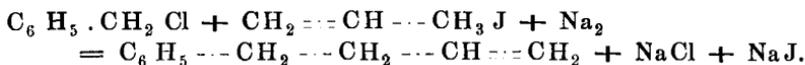
	Gefunden.		Berechnet C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> .
C	90,70	90,94	90,91
H	9,26	9,11	9,09

Diese Formel wurde durch die mittelst des Hofmann'schen Apparats im Anilindampf genommene Dampfdichte bestätigt.

Gefunden 132,5. Berechnet 132.

Das spec. Gewicht wurde bei 15,5° C gleich 0,9015 gefunden.

Demnach findet folgende Bildungsgleichung statt.



Die Verbindung schliesst sich in ihrem Verhalten gegen Br den gewöhnlichen Olefinen an; nur findet, wie auch beim Styrol beobachtet ist, gleichzeitig leicht HBr Abspaltung statt. Verfäht man aber wie Glaser zur Reindarstellung des Styrolbromids angegeben hat, indem man den Kohlenwasserstoff in Chloroform löst und dann das Brom tropfenweis zufügt, so wird genau 1 Mol Br<sub>2</sub> aufgenommen und die Verbindung C<sub>10</sub> H<sub>12</sub> Br<sub>2</sub> rein, als nicht unzersetzt siedendes Oel erhalten. (Gef. 54,9 pCt. Br, berechnet 54,8.)

Durch alkoholisches Kali wird aus derselben HBr abgespalten, doch ist es mir bisher noch nicht gelungen, auf diesem Wege den bromfreien Kohlenwasserstoff C<sub>10</sub> H<sub>10</sub> darzustellen.

Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure erhielt ich neben einem nach Bittermandelöl riechenden Oel krystallisirbare und sublimirbare Verbindungen, welche sich aber in der Analyse als ein Gemisch mehrerer Säuren erwiesen, wahrscheinlich Benzoesäure und Zimmtsäure, die ich bisher noch nicht getrennt habe.

Ich setze die Ausarbeitung dieser Versuche fort.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.