

360. August Klages: Zur Kenntniss der Styrole.

(Eingegangen am 26. Mai 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels)

Die Darstellung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} aus in der Seitenkette chlorirten Benzolen bietet in experimenteller Hinsicht mancherlei Schwierigkeiten, die theils in der Beschaffung der Chloride, theils in der Abspaltung von Halogenwasserstoff aus diesen begründet sind. Im allgemeinen sind derartige in der Seitenkette halogenirte Benzole durch directe Substitution nur schwer zugänglich. Es lässt sich jedoch eine bestimmte Art derselben, die der Formel $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot R$, verhältnissmässig leicht und in genügend reinem Zustande herstellen, wenn man die durch Reduction der Ketone entstehenden secundären Carbinole $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot R$ der Einwirkung gasförmiger Salzsäure aussetzt¹⁾. Diese bewirkt schon bei 0° den vollständigen Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor. Die erhaltenen Chloride sind bei gewöhnlichem Druck unter starker Salzsäureabspaltung, im Vacuum unter geringer Zersetzung siedende, farblose Oele.

Als Salzsäure abspaltende Mittel sind bisher fast ausschliesslich Kalilauge oder alkoholisches Kali bei höherer Temperatur oder unter Druck zur Anwendung gelangt, um im Sinne der Gleichung:



zu wirken. Es entstehen aber bei dieser Reaction gleichzeitig durch normale Verseifung die ursprünglichen Carbinole:

II. $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot R + H \cdot OH = HCl + C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot R$,
und je nach den Versuchsbedingungen und der Natur der Substanzen²⁾ überwiegt die eine oder die andere Reaction. Erschwerend tritt noch hinzu, dass die Styrole meist leicht polymerisirbar sind, sodass die Trennung des Reaktionsgemisches durch fractionirtes Destilliren nur mit grossen Verlusten durchführbar ist. Daher zeigen auch die nach dieser Methode gewonnenen Styrole meist einen zu hohen Siedepunkt.

Organische Basen, wie Anilin³⁾ oder Chinolin, spalten zwar den Halogenwasserstoff vollständig ab, polymerisiren aber meist das erhaltene Styrol zu hochsiedenden oder festen Producten.

Als ein ausgezeichnetes Mittel, den Halogenwasserstoff bei relativ niedriger Temperatur zu entfernen, hat sich trocknes Pyridin erwiesen. Erwärmt man die halogenirten Benzole mit der 6fachen Menge Pyridin auf dem Wasserbade oder kocht sie mit Pyridin längere Zeit unter Rückfluss, so gelingt es, reine Kohlenwasser-

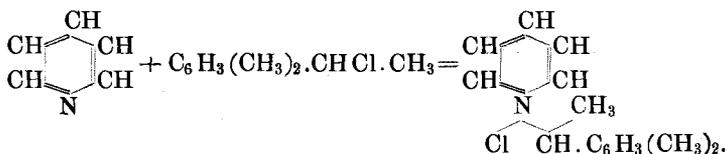
¹⁾ Klages u. Allendorff, diese Berichte 31, 998 [1898].

²⁾ Diese Berichte 31, 1008 [1898]. ³⁾ Diese Berichte 31, 1008 [1898].

stoffe zu erhalten, die sich beim Eingiessen der Pyridinlösung in verdünnte Säure als dünnflüssige Oele abscheiden. Durch Ausäthern und wiederholtes Schütteln mit verdünnter Säure lassen sie sich vollkommen von Pyridin trennen. Sie wurden sorgfältig getrocknet, im Vacuum destillirt und dann nochmals unter vermindertem Druck über Natrium rectificirt.

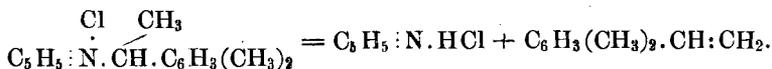
Der Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den chlorirten Benzolen geht die Bildung von Zwischenproducten voraus, mit deren Untersuchung Hr. Stud. Keil zur Zeit beschäftigt ist.

Aequimoleculare Mengen des Chlorids und Pyridins reagiren unter Bildung salzartiger, in Wasser löslicher Producte, die sich unter bestimmten Bedingungen in gut krystallisirtem Zustande abscheiden:

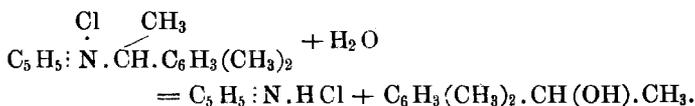


Es sind Substanzen aus der Gruppe der Cyclammoniumchloride, wenig hygroskopisch, leicht löslich in Wasser, welche mit Platin- und Gold-Chlorid charakteristische Fällungen liefern. Mit Silberoxyd entstehen stark alkalisch reagirende, in Wasser leicht lösliche, salzbildende Basen, während beim Behandeln mit Kali unbeständige, übelriechende Oele von der Art der Hoffmann'schen Alkyldihydropyridine sich bilden.

In überschüssigem Pyridin lösen sich die Pyridylumchloride und zerfallen damit bei anhaltendem Kochen in Styrole und salzsaures Pyridin:

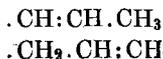


Dieselbe Spaltung erfolgt durch Erhitzen mit Wasser. Sodalösung bewirkt dagegen bei 120° Hydrolyse unter Bildung des ursprünglichen Carbinols:



Die erhaltenen Styrole sind meist dünnflüssige, stark lichtbrechende Oele, die sich nach einiger Zeit spontan polymerisiren. Eine Ausnahme hiervon bilden die Styrole der Mesitylenreihe, die sich auch bei längerem Aufbewahren nicht verändern.

Nomenclatur: Nach den Erfahrungen, die von Ciamician, Silber, Tiemann u. A. in der Reihe der ungesättigten Phenol-äther gemacht worden sind, ist man dazu übergegangen, einen scharfen Unterschied zwischen den beiden isomeren Gruppen:



zu machen. Die Erstere bezeichnet man als die »Propenyl-«, die zweite als die »Allyl-Gruppe«.

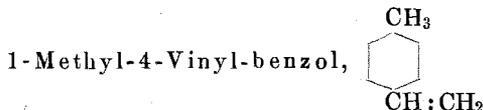
Es wäre zweckmässig, diese Bezeichnung auch auf die sauerstofffreien, ungesättigten Benzole auszudehnen und das »Allylbenzol« der 3. Aufl. des »Beilstein'schen Handbuches«, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$, künftig Propenylbenzol zu nennen, während man für das »Isoallylbenzol« (Beilstein II, S. 169), $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}_2$, die einfachere und correctere Bezeichnung »Allylbenzol« wählen sollte.

Der in Beilstein's Handbuch »Propenylbenzol« genannte Kohlenwasserstoff $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$ wäre als Methyl-(1¹)-vinylbenzol zu bezeichnen.

Die im experimentellen Theil gegebene Bezeichnung der Kohlenwasserstoffe ist im Sinne der in den Ergänzungsbänden zum Beilstein gewählten Nomenclatur durchgeführt.

Experimenteller Theil.

(Bearbeitet von Emil Fanto und Hermann Pierstorff.)



p-Acetotoluol, Sdp. 113° bei 17 mm Druck, wurde nach der von Klages und Allendorff angegebenen Methode mit Natrium und Aethylalkohol reducirt. Sdp. des 1-Methyl-4-äthyl-(4¹)-benzols, $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_3$, 120° bei 19 mm Druck. Farbloses, dickflüssiges, beim Erwärmen stechend riechendes Oel. Ausbeute etwa 60 pCt.

Spec. Gewicht $0.9668 \frac{15.5^{\circ}}{4^{\circ}}$.

0.1021 g Sbst.: 0.2968 g CO_2 , 0.0788 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 79.39, H 8.83.

Gef. » 79.30, » 8.57.

Das Phenylurethan des Carbinols bildet sich beim schwachen Erwärmen von 2.7 g des Carbinols mit 2.4 g Phenylisocyanat in Ligroinlösung. Es scheidet sich als Krystallbrei ab. Schmp. 95—96°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Ligroin.

\bar{n} 0.1185 g Sbst.: 5.9 ccm N (24°, 758 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 5.49. Gef. N 5.5.

Das *Chlorid des Carbinols*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$, wurde durch 12-stündiges Einleiten von Salzsäuregas in die auf 0° abgekühlte, mit Chlorcalcium versetzte, ätherische Lösung des Carbinols bereitet. Nach dem Eingiessen des Reactionsproductes in Eiswasser, Waschen und Trocknen der ätherischen Lösung blieb nach dem Verdunsten des Aethers das Chlorid als ein schwach gelblich gefärbtes Oel zurück, welches beim Erwärmen lebhaft Salzsäure abspaltete.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}$. Ber. Cl 22.9. Gef. Cl 20.5.

10 g des Chlorids wurden mit 40 g trockenem Pyridin¹⁾ 7 Stunden unter Rückfluss gekocht, die Lösung nach dem Erkalten in verdünnte Salzsäure gegossen und ausgeäthert. Nach sorgfältigem Waschen wurde die ätherische Lösung mit Glaubersalz getrocknet und der Aether abdestillirt. Das zurückbleibende Vinyltoluol wurde im Vacuum über Natrium destillirt. Sdp. 60° (i. D.) bei 12 mm Druck. Farbloses, dünnflüssiges Oel von terpeninähnlichem Geruch. Spec. Gewicht $0.8974 \frac{18^\circ}{4^\circ}$.

0.1086 g Sbst.: 0.358 g CO_2 , 0.081 g H_2O .

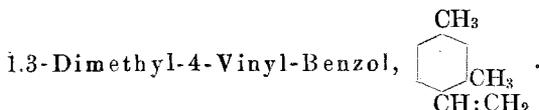
C_9H_{10} . Ber. C 91.50, H 8.47.

Gef. » 89.95, » 8.28.

0.2484 g Sbst. in 46.56 g Chloroform: 0.143⁰ Erhöhung.

C_9H_{10} . Ber. M 118. Gef. M 110.

Mit Aethylnitrit und Salzsäure konnte kein Nitrosochlorid erhalten werden.



Aceto-m-xylol, Sdp. 108° bei 12 mm Druck, wurde zu *1,3-Dimethyl-4-äthylol-(4')-benzol*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, reducirt. Ausbeute 65 pCt. Farbloses, viscoses Oel von scharfem Geruch. Sdp. 118° bei 12 mm Druck. Spec. Gewicht $0.9863 \frac{13^\circ}{4^\circ}$.

0.1213 g Sbst.: 0.3528 g CO_2 , 0.1031 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 80.00, H 9.33.

Gef. » 79.75, » 9.41.

Das *Phenylurethan des Carbinols* entsteht beim gelinden Erwärmen von 4.8 g des Alkohols mit 2.4 g Phenylisocyanat in wenig Ligroin. Schmp. 105° . Farblose Nadeln.

0.1404 g Sbst.: 6.4 ccm N (14° , 750 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. Ber. N 5.2. Gef. N 5.42.

¹⁾ Pyridin »Kahlbaum«, Ko. 8.50 M, wurde durch Kochen mit Aetzkali entwässert.

Das *Chlorid des Carbinols* wurde in der üblichen Weise durch Einleiten von Salzsäuregas bei 0° bereitet.

50 g des Chlorides wurden mit 300 g trockenem *Pyridin* 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der ausgeschiedene Salzbrei abfiltrirt und mit trockenem Aether ausgewaschen. Ausbeute 46 g. Farbloses, geruchloses, krystallinisches Pulver, leicht löslich in Wasser, nicht hygroskopisch. Krystallisirt in Nadeln aus einem Gemisch von Alkohol und Aether. Schmp. 153°.

0.1964 g Sbst.: 0.4902 g CO₂, 0.1388 g H₂O. — 0.1404 g Sbst.: 0.0792 g AgCl. — 0.1248 g Sbst.: 6.6 ccm N (19°, 750 mm).

C₁₅H₁₈NCl. Ber. C 72.78, H 7.28, Cl 14.34, N 5.66.

C₁₅H₁₅NCl + H₂O. Ber. C 68.06, H 7.28, Cl 13.35, N 5.29.
Gef. » 68.04, » 7.65, » 13.80, » 5.95.

Die Substanz ist demnach ein *Additionsproduct des 1,3-Dimethyl-4-Chloroäthylbenzols an Pyridin*, vermuthlich mit 1 Mol. Krystallwasser.

Das *Platindoppelsalz der Base* scheidet sich noch aus verdünnten Lösungen auf Zusatz von Platinchlorid als gelber, krystallinischer Niederschlag ab. Fahle, gelbliche Nadeln aus heissem Wasser. Schmp. 198°.

0.0829 g Sbst.: 0.0195 g Pt. — 0.1442 g Sbst.: 0.145 g AgCl.

(C₁₅H₁₈NCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 23.43, Cl 25.61.
Gef. » 23.52, » 25.47.

Das *Golddoppelsalz*, welches leichter löslich ist, krystallisirt aus Alkohol in gut ausgebildeten, goldgelben Nadeln. Schmp. 113°.

0.131 g Sbst.: 0.0466 g Au.

C₁₅H₁₈NCl. AuCl₃. Ber. Au 35.75. Gef. Au 35.56.

Erhitzt man das Additionsproduct mit Wasser unter Rückfluss, so zerfällt es in salzsaures Pyridin und Vinylxylole, welches mit Dampf abdestillirt werden kann.

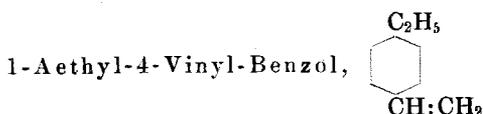
Erhitzt man das Salz mit Wasser auf 120°, so tritt dieselbe Spaltung ein, aber es bildet sich ein zähflüssiges Polymeres des Styrols, (C₁₀H₁₂)₈, von der Farbe und Consistenz des Canadabalsams.

0.1342 g Sbst.: 0.4298 g CO₂, 0.1108 g H₂O.

C₁₀H₁₂. Ber. C 90.90, H 9.09.
Gef. » 87.31, » 9.09.

0.144 g Sbst. in 32.48 g Benzol: 0.011° Erhöhung.

C₁₀H₁₂. Ber. M_s 1056 (M₁ 132). Gef. M 1077.



*Acetoäthylbenzol*¹⁾ wurde nach der Friedel-Crafts'schen Reaction dargestellt. Das *Oxim des Ketons* krystallisirt aus Alkohol in tafelförmigen, derben Krystallen. Schmp. 82—83°.

0.1574 g Sbst.: 11.9 ccm N (20.5°, 754 mm).

$C_{10}H_{13}NO$. Ber. N 8.58. Gef. N 8.56.

Darstellung: 2 g des Ketons wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 2 g wasserfreier Soda mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht. Die abfiltrirte Lösung wurde eingedampft, der Rückstand in verdünnter Natronlauge gelöst und aus der klaren, alkalischen Lösung das Oxim durch Kohlensäure gefällt.

1-Aethyl-4-äthylol-(4¹)-benzol, $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$,

entsteht in einer Ausbeute von 80 pCt. bei der Reduction des Ketons mit Natrium und Alkohol. Farbloses, viscoses Oel von schwachem Geruch. Sdp. 119.5° bei 14 mm. Spec. Gewicht 0.9737 bei $\frac{18^\circ}{40}$.

0.1213 g Sbst.: 0.355 g CO_2 , 0.1037 g H_2O .

$C_{10}H_{14}O$. Ber. C 80.0, H 9.3.

Gef. » 79.81, » 9.49.

Das *Phenylurethan des Carbinols* scheidet sich nach einiger Zeit beim Zusammenbringen molekularer Mengen des Alkohols und Phenylisocyanats in Ligroin-Lösung als krystalliner Brei aus. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmp. 72—73°; leicht löslich in Benzol, Aether, Alkohol, schwerer löslich in Eisessig und Ligroin.

0.1131 g Sbst.: 5.7 ccm N (29°, 755 mm).

$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. N 5.2. Gef. N 5.26.

Das *Chlorid des Carbinols*, $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH_3$, wurde durch zehnstündiges Einleiten von Salzsäuregas in die auf 6° abgekühlte, ätherische Lösung des Alkohols erhalten. Farbloses, dünnflüssiges Oel. Sdp. 112.5—113° bei 18 mm Druck.

$C_{10}H_{13}Cl$. Ber. Cl 21.06. Gef. Cl 19.5.

Beim Kochen mit Pyridin lieferte es unter Salzsäure-Abspaltung *Vinyl-äthylbenzol*, welches über Natrium destillirt wurde. Es ist ein farbloses, leicht bewegliches Oel von terpenartigem Geruch. Sdp. 86° bei 20 mm Druck. Spec. Gew. 0.9074 bei $\frac{13^\circ}{40}$. Nach einigen Wochen verwandelt es sich in ein geruchloses, zähes, durchsichtiges Harz.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1558 [1899].

0.1978 g Sbst. in 24.69 Eisessig: 0.24^o Erniedrigung.

$C_{10}H_{12}$. Ber. M 132. Gef. M 130.

0.108 g Sbst.: 0.3585 g CO_2 , 0.091 g H_2O .

$C_{10}H_{12}$. Ber. C 90.91, H 9.09.

Gef. » 90.53, » 9.36.

Ein Nitrosochlorid konnte nicht erhalten werden.

Vinyl-mesitylen, $(CH_3)_3C_6H_2.CH:CH_2$,

ist von Klages und Allendorff¹⁾ aus dem Mesitylmethylcarbinol durch Phosphorpentoxyd erhalten worden. Besser lässt es sich aus dem Chlorid des Carbinols durch Kochen mit Pyridin erhalten. Der Siedepunkt lag etwas niedriger, als der bereits angegebene, nämlich bei 203—205^o; im Vacuum bei 92^o unter 14 mm Druck. Spec. Gew.

0.9057 bei $\frac{20^o}{4^o}$.

0.2340 g Sbst. in Eisessig: 0.200^o Erniedrigung.

$C_{11}H_{14}$. Ber. M 146. Gef. M 155.

0.1894 g Sbst.: 0.630 g CO_2 , 0.164 g H_2O .

$C_{11}H_{14}$. Ber. C 90.4, H 9.6.

Gef. » 90.7, » 9.5.

Das zur Bestimmung benutzte Präparat hatte länger als ein Jahr gestanden und sich nicht polymerisirt.

Vinylmesitylen liefert beim Behandeln mit Aethylnitrit und Salzsäure keine Nitrosoverbindung.

Propen (1¹)-yl-benzol, $C_6H_5.CH:CH.CH_3$.

50 g Propionylbenzol wurden nach der Vorschrift von Klages und Allendorff reducirt. Die Ausbeute an Aethylphenylcarbinol²⁾ betrug 39 g. Farbloses, ziemlich dickflüssiges Oel. Sdp. 120^o [bei 33 mm Druck.

30 g des Carbinols wurden mit $\frac{1}{2}$ Eis gekühlt und 10 Stunden ein Strom von trockenem Salzsäuregas hindurch geleitet. Das entstandene dünnflüssige Chlorid wurde von dem bei der Reaction gebildeten Wasser getrennt, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und durch Zusatz von geblühter Pottasche von anhaftender Salzsäure befreit.

Das rohe Chlorid wurde mit der 6—8-fachen Menge Pyridin 6 Stdn. unter Rückfluss gekocht, und nach dem Erkalten das Pyridin durch Eingiessen in verdünnte Säure entfernt. Der sich abscheidende Kohlenwasserstoff wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung wiederholt mit verdünnter Säure und Wasser gewaschen und mit Glaubersalz getrocknet.

¹⁾ loc. cit.

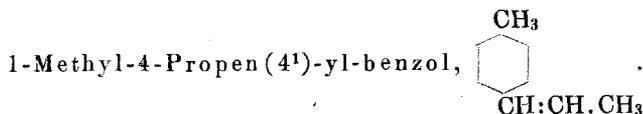
²⁾ Diese Berichte 7, 535 [1874].

Das *Propenylbenzol* wurde über Natrium unter vermindertem Druck destillirt. Sdp. 74° bei 13 mm Druck. Spec. Gew. 0.9083 bei $\frac{19^{\circ}}{4^{\circ}}$. Die Ausbeute betrug 10 g.

0.1644 g Sbst.: 0.550 g CO₂, 0.1244 g H₂O.

C₉H₁₀. Ber. C 91.52, H 8.47.

Gef. » 91.52, » 8.42.



Das für die Darstellung des Kohlenwasserstoffs erforderliche *p*-Propionyltoluol, CH₃.C₆H₄.CO.CH₂.CH₃, das von Errera ¹⁾ durch Destillation von *p*-Toluylsäure mit propionsaurem Calcium erhalten wurde, lässt sich nach der Friedel-Crafts'schen Reaction leicht aus Toluol herstellen. Ein Gemisch von 100 g Toluol und 100 g Propionylchlorid wurde langsam auf 150 g Aluminiumchlorid geträpelt, das mit Schwefelkohlenstoff überschichtet war. Das Gemisch blieb ca. 6 Stdn. stehen und wurde alsdann, nach Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs, mit Eis zersetzt. Das sich abscheidende Oel wurde mit Aether aufgenommen, wiederholt mit Wasser und verdünnter Salzsäure gewaschen, dann mit Glaubersalz getrocknet und im Vacuum destillirt. Das Keton ist ein farbloses Oel von schwachem Geruch. Sdp. 125° bei 24 mm, 238—239° bei gewöhnlichem Druck. Spec. Gew. 0.988 bei $\frac{14^{\circ}}{4^{\circ}}$.

0.148 g Sbst.: 0.438 g CO₂, 0.1068 g H₂O.

C₁₀H₁₂O. Ber. C 81.08, H 8.1.

Gef. » 80.72, » 8.02.

Das Oxim des Ketons wurde erhalten durch gelindes Erwärmen von 2 g Keton mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2 g Natriumbicarbonat in alkoholischer Lösung. Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisirten Oxims lag bei 89—90°, also etwas höher als der von Errera angegebene (87°).

1-Methyl-4-propylol (4¹)-benzol, CH₃.C₆H₄.CH(OH).C₂H₅.

50 g des Ketons wurden in 500 g absolutem Alkohol gelöst und rasch 50 g Natrium hinzugegeben. Nach dem Erkalten wurde zur Neutralisation Kohlensäure eingeleitet und der ausgeschiedene Salzbrei durch Wasser in Lösung gebracht. Der zur Reduction verwandte Alkohol wurde mit einem Aufsatz abdestillirt. Das auf der wässrigen

¹⁾ Gazz. chim. 21, 95.

Schicht schwimmende Oel wurde mit Aether ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet, der Aether verdampft und das Oel im Vacuum destillirt.

Das Carbinol siedet bei 118—120° unter 23 mm. Bei gewöhnlichem Druck siedet es bei 223—226°. Spec. Gewicht = 0.966 bei 14.5°. Es erstarrt in Eis zu farblosen Krystallen vom Schmp. 15°. Ausbeute 40 g.

0.1543 g Sbst.: 0.4506 g CO₂, 0.013 g H₂O.
C₁₀H₁₄O. Ber. C 80.0, H 9.33.
Gef. » 79.64, » 9.36.

Der *Essigester des Carbinols* wurde durch Kochen mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid unter Rückfluss erhalten. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsproduct in Wasser gegossen und durchgeschüttelt. Das sich abscheidende Oel wurde abgehoben, mit Aether aufgenommen und mit Sodalösung bis zur neutralen Reaction geschüttelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung wurde dasselbe im Vacuum destillirt.

Das Acetat siedet bei 130° unter 25 mm Druck. Das spec. Gewicht betrug 0.989 bei 14°. Die Ausbeute aus 20 g Alkohol betrug etwa 15 g.

0.1662 g Sbst.: 0.456 g CO₂, 0.123 g H₂O.
C₁₂H₁₆O₂. Ber. C 75.0, H 8.33.
Gef. » 74.8, » 8.2.

Das *Phenylurethan* bildet sich beim Erwärmen molekularer Mengen des Carbinols mit Phenylisocyanat. Farblose Krystalle aus Ligroïn. Schmp. 86—88°.

0.2115 g Sbst.: 10.8 mm N (18°, 741 mm).
C₁₇H₁₉NO₂. Ber. N 5.3. Gef. N 5.6.

Das *Chlorid des Carbinols*, CH₃.C₆H₄.CHCl.C₂H₅, wurde in der beschriebenen Weise durch Einleiten von Salzsäuregas dargestellt. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt es sich unter starker Salzsäureabspaltung. Bei der Destillation im Vacuum wurden 3 Fractionen erhalten:

I. Sdp. 94—96° unter 25—27 mm Druck.
II. » 106—107° » 20 » »
III. » 202—206° » 18 » »

Die erste und zweite Fraction erwiesen sich als Gemische des Chlorids mit Propenyltoluol, die dritte war *polymerisirtes Propenyltoluol* (chlorfrei).

0.2725 g Sbst.: 0.0638 g AgCl. — 0.2725 g Sbst.: 0.083 g AgCl.
C₁₀H₁₃Cl. Ber. Cl 11.1. Gef. Cl 5.78, 7.6.

0.2215 g Sbst.: 0.7385 g CO₂, 0.1825 g H₂O.
C₁₀H₁₂. Ber. C 90.91, H 9.09.
Gef. » 90.93, » 9.15.

Die dritte Fraction, deren Werthe auf den erwarteten Kohlenwasserstoff stimmen, ist ein farbloses, dickflüssiges, geruchloses Oel vom spec. Gewicht 0.896 bei 21°.

Zwecks Abspaltung der Salzsäure aus den chlorhaltigen Fractionen wurden sie mehrere Stunden mit methylalkoholischem Kali gekocht. Es zeigte sich aber, dass auf diese Weise die Salzsäure nicht vollkommen aus der Verbindung abgespalten war, denn es wurden stets chlorhaltige, bei der Destillation unter Zersetzung siedende Producte erhalten. Dagegen gelang es durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali auf 140°, chlorfreie Kohlenwasserstoffe zu erhalten, die allerdings einen constanten Siedepunkt nicht erkennen liessen. Das erhaltene Product zeigte einen Siedepunkt von 200—210° und lieferte beim Destilliren über Natrium 2 Fractionen in gleich grosser Menge vom Sdp. 204° und Sdp. 206°. Obwohl die erhaltenen Fractionen beide chlorfrei waren und bei der Analyse auf die Formel $C_{10}H_{12}$ stimmende Werthe lieferten, bestanden sie dennoch nicht aus reinem monomolekularem Propenyltoluol, dessen Siedepunkt später zu 196° gefunden wurde, sondern sie stellen den durch polymerisirte Producte verunreinigten Kohlenwasserstoff dar.

Versucht man die Abspaltung von Halogenwasserstoff durch Anilin zu bewirken, so erhält man ein *festes polymerisirtes Product*, das nicht näher untersucht wurde. Dagegen wurde durch 6-stündiges Kochen mit der 4-fachen Menge Pyridin die Abspaltung erreicht. Noch leichter erfolgt dieselbe bei zweimaliger Destillation mit etwa der 5-fachen Menge Chinolin. Nach wiederholtem Waschen mit salzsäurehaltigem Wasser, Ausäthern, Trocknen und Destilliren im Vacuum über Natrium, erhält man das *Propenyltoluol* vollkommen rein. Farbloses, dünnflüssiges Oel von dem Geruch des Vinylbenzols (Styrols). Sdp. 92—93° bei 20 mm Druck.

0.1624 g Sbst.: 0.539 g CO_2 , 0.1293 g H_2O .

$C_{10}H_{12}$. Ber. C 90.91, H 9.09.

Gef. » 90.52, » 8.84.

Das *Nitrosochlorid des Propenyltoluols*, $C_{10}H_{12}, NO.Cl$, ist sehr charakteristisch und bildet sich leicht, wenn man das Styrol in stark abgekühltem, überschüssigem Aethylnitrit löst und etwas alkoholische Salzsäure oder Acetylchlorid hinzufügt. Es scheiden sich sehr bald farblose Krystallnadeln aus, Schmp. 135°, die in Ligroin und Aether schwer löslich sind.

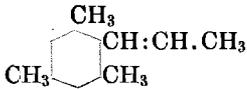
0.1153 g Sbst.: 0.0831 g $AgCl$.

$C_{10}H_{12}ONCl$. Ber. Cl 17.97. Gef. Cl 17.78.

Ob das von Errera¹⁾ durch Chloriren von Cymol und Abspalten von Salzsäure erhaltene *p*-Allyltoluol $CH_3.C_6H_4.CH:CH.CH_3$ (?) mit

¹⁾ Gazz. chim. 14, 283.

dem obigen Kohlenwasserstoff identisch ist, bleibt vorläufig unentschieden, da von Errera krystallisierende Derivate, die eine Identificirung ermöglichen würden, nicht beschrieben sind. Ueber die Synthese des isomeren, von Errera ebenfalls aus Cymol erhaltenen Kohlenwasserstoffs, $C_6H_4(CH_3).C \begin{matrix} \swarrow CH_3 \\ \searrow CH_2 \end{matrix}$, wird demnächst berichtet werden.

1.3.5-Trimethyl-2-Propen(2¹)-
yl-Benzol, 

Als Ausgangsmaterial diente das *Propionylmesitylen*, $(CH_3)_3C_6H_2.CO.CH_2.CH_3$. 50 g Aluminiumchlorid wurden in einem Kolben mit 100 g trocknen Petroläthers überschichtet und hierzu 60 g frisch dargestellten Propionylchlorids gegeben; unter Eiskühlung wurden zu der Lösung 50 g Mesitylen allmählich zugeköpft, der hierbei entstandene krystallinische Niederschlag (Doppelverbindung) durch kurzes Erwärmen auf einem Wasserbade von ca. 50° in Lösung gebracht. Sobald die Lösung klar geworden und die Hauptmenge der Salzsäure entwichen war, wurde das Reaktionsgemisch auf Eisstücke gegossen. Das Keton wurde im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit Salzsäure und darauf mit Sodalösung gründlich ausgeschüttelt, mit Aether aufgenommen und über wasserfreiem Glaubersalz getrocknet.

Propionylmesitylen ist eine leichtbewegliche, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von scharfem Geruch. Sdp. 125° bei 13 mm Druck. Spec. Gew. 0.962 bei $\frac{24^0}{40}$.

0.1353 g Sbst.: 0.4054 g CO₂, 0.1130 g H₂O.

C₁₂H₁₆O. Ber. C 81.82, H 9.09.

Gef. » 81.71, » 9.27.

Bei genauer Beobachtung der Vorschrift beträgt die Ausbeute etwa 70 pCt. der berechneten Menge.

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 150° wird das Keton in Mesitylen und Propionsäure gespalten.

1.3.5-Trimethyl-2-propylol(2¹)-benzol (Mesityläthylcarbinol), $(CH_3)_3C_6H_2.CH(OH).C_2H_5$, entsteht in einer Ausbeute von etwa 75 pCt. bei der Reduction des Ketons mit Natrium und Alkohol. Es siedet bei 172° unter 14 mm Druck, also um 16° höher als das Keton. Zähflüssiges, farbloses Oel. Spec. Gew. 0.9705 $\frac{24^0}{40}$.

0.1197 g Sbst.: 0.3544 g CO₂, 0.1098 g H₂O.

C₁₂H₁₈O. Ber. C 80.89, H 10.11.

Gef. » 80.74, » 10.19.

Mesityläthylcarbinol lieferte beim 7-stündigen Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 120° *kein Mesitylen*, sondern eine Fraction vom Sdp. 222—223°. Mesitylmethylcarbinol, das vergleichsweise untersucht wurde, ergab ausschliesslich Mesitylen. Bei niederer Temperatur und geringerer Dauer wurde dagegen ein Gemisch von Mesitylen (Sdp. 160—180°) und Aethylmesitylen (Sdp. 208—210°) erhalten.

Das *Phenylurethan* bildet sich leicht beim Erwärmen von 2 g (1 Mol.) des Carbinols mit 1.4 g (1 Mol.) Phenylisocyanat in 5 ccm Ligroin auf etwa 60°. Das sich als Krystallbrei ausscheidende Urethan wurde abgesogen und aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose Nadeln, Schmp. 141°. Leicht löslich in der Kälte in Aether, Benzol und Chloroform, beim Erwärmen in Alkohol, Eisessig und Ligroin.

0.1004 g Sbst.: 4.2 ccm N (18°, 763 mm).

$C_{19}H_{23}NO_2$. Ber. N 4.72. Gef. N 4.84.

Die Bildung von Urethanen der *Mesitylcarbinole*¹⁾ ist in stereochemischer Hinsicht von Interesse.

Das *Chlorid des Carbinols* wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die auf 0° abgekühlte ätherische Lösung bereitet und nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers direct weiter verarbeitet. Nach etwa 10-stündigem Kochen mit trockenem Pyridin ist die Salzsäureabspaltung beendet.

Propenylmesitylen siedet unter 13 mm Druck bei 103°; es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von terpentinähnlichem Geruch. Spec. Gewicht 0.9003 bei $\frac{17.5^0}{4^0}$. Ausbeute etwa 75 pCt. Das Styrol polymerisirt sich auch bei längerem Aufbewahren nicht.

0.1167 g Sbst.: 0.3837 g CO₂, 0.1067 g H₂O.

$C_{12}H_{16}$. Ber. C 90.00, H 10.00.

Gef. » 89.67, » 10.16.

0.1669 g Sbst. in 25.14 g Eisessig: 0.155° Erniedrigung.

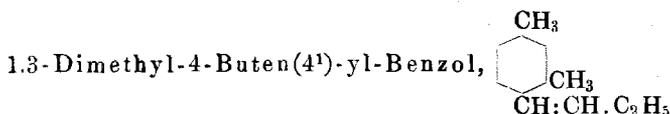
$C_{12}H_{16}$. Ber. M 160. Gef. M 166.

Nitroschlorid des Propenylmesitylens, $C_{12}H_{16}, NO.Cl$, entstand in guter Ausbeute, als das Styrol, in einem geringen Ueberschuss von Aethylnitrit gelöst, unter Eiskühlung mit Acetylchlorid langsam versetzt wurde. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Additionsproduct in feinen Kryställchen aus. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit Ligroin gut nachgewaschen; sie schmelzen bei 146.5°. Das Nitroschlorid löst sich in der Kälte in Benzol und Chloroform, beim Erwärmen in Aether, Alkohol und Eisessig; in Ligroin ist es unlöslich.

0.0828 g Sbst.: 0.0528 g AgCl.

$C_{12}H_{16}, NOCl$. Ber. Cl 15.74. Gef. Cl 15.82.

¹⁾ Vergl. auch Klages und Allendorff, diese Berichte 31, 1009 [1898].



*Butyryl-m-xylo*l, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, ist von Claus¹⁾ dargestellt, aber nicht näher beschrieben worden. Es ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel, siedet bei 135° unter 17 mm Druck und hat ein spec. Gewicht von 0.9691 $\frac{21.5^0}{4^0}$.

Der Constitutionsnachweis wurde durch Oxydation des Ketons zur entsprechenden Glyoxylsäure und Ueberführung derselben in *1.3-Dimethylbenzoesäure* erbracht.

15 g des Ketons wurden mit 37.5 g Kaliumpermanganat und 595 g 10-proc. Natronlauge etwa 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Die farblose Lösung wurde vom Braunstein abfiltrirt und angesäuert. Durch Ausäthern wurden der Lösung ölige Säuren entzogen, die auch bei längerem Aufbewahren nicht fest wurden. Es wurde daher auf die Charakterisirung durch die Glyoxylsäure verzichtet, und das Gemisch der Säuren direct mit Toluidin erhitzt. Die Glyoxylsäuren zerfallen dabei nach der Gleichung: $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH} = \text{CO}_2 + \text{R}\cdot\text{COH}$, in Kohlensäure und die entsprechenden Aldehyde. In der That wurde nach dieser Reaction in guter Ausbeute ein Aldehyd erhalten, der durch Darstellung seines Azins (Schmp. 118°) und sein Verhalten gegen Permanganat (Xylylsäure, Schmp. 126°) als *m-Xylyl-aldehyd* erkannt wurde.

*1.3-Dimethyl-4-butylo*l(4¹)-benzol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, entstand aus dem Keton in einer Ausbeute von 75 pCt. Farbloses, dickflüssiges Oel von schwachem Geruch. Sdp. 134° bei 14 mm Druck. Spec. Gewicht 0.9611 $\frac{13^0}{4^0}$.

0.1204 g Sbst.: 0.3556 g CO₂, 0.1103 g H₂O.

C₁₂H₁₈O. Ber. C 80.89, H 10.11.

Gef. » 80.55, » 10.17.

Das Chlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, siedet unter 14 mm bei 129°, bei gewöhnlichem Druck unter Zersetzung. Trotz des constanten Siedepunktes ist die Substanz nicht rein.

C₁₂H₁₇Cl. Ber. Cl 18.06. Gef. Cl 15.53.

Das Chlorid wurde mit der dreifachen Menge trocknen Pyridins 7 Stunden lang unter Rückflusskühlung gekocht und das entstandene Styrol mit Wasser ausgefällt. Nach mehrfachem Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure wurde es mit Sodalösung gewaschen, ausgeäthert und getrocknet. Das Rohproduct wurde über Natrium fractionirt. *Butenyl-m-xylo*l siedet unter 21 mm Druck bei 114° und bildet:

1) Journ. für prakt. Chem. 46, 474.

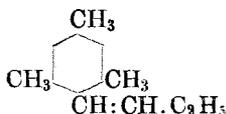
eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0.8937 bei $\frac{19^{\circ}}{4^{\circ}}$, die einen an Mandeln erinnernden Geruch besitzt.

0.1208 g Sbst.: 0.3978 g CO₂, 0.1101 g H₂O.
C₁₂H₁₆. Ber. C 90.00, H 10.00.
Gef. » 89.80, » 10.13.

0.1028 g Sbst. in 27.87 g Eisessig: 0.09⁰ Erniedrigung.
C₁₂H₁₆. Ber. M 160. Gef. M 159.

Nitrosochlorid des Butenyl-m-xylols, C₁₂H₁₆, NO.Cl. Das Styrol wurde in einem geringen Ueberschuss von Aethylnitrit gelöst und unter Eiskühlung Acetylchlorid zugegeben; nach kurzer Zeit scheidet sich das Nitrosochlorid in weissen Nadelchen ab, die, abgesaugt und mehrmals mit Ligroïn gewaschen, den Schmp. 135⁰ zeigen. Löslich in der Kälte in Chloroform, Benzol und Aether; beim Erwärmen in Alkohol, Eisessig und Ligroïn.

0.0702 g Sbst.: 0.0442 g AgCl.
C₁₂H₁₆NOCl. Ber. Cl 15.74. Gef. Cl 15.66.

1.3.5-Trimethyl-2-Buten(2¹)-yl-Benzol, 

Butyrylmesitylen, (CH₃)₃C₆H₂.CO.CH₂.C₂H₅. 50 g Aluminiumchlorid wurden mit einer Lösung von 70 g Butyrylchlorid¹⁾ in 100 g trocknen Petroläthers überschichtet. Zu der Lösung wurden unter Eiskühlung 50 g Mesitylen allmählich zugetropft und das Reaktionsgemisch auf etwa 50⁰ erwärmt, bis die Hauptentwicklung der Salzsäure vorüber war. Das Reaktionsgemisch wurde sodann auf Eisstücke gegossen, das Oel im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit Salzsäure und Sodalösung mehrfach ausgeschüttelt, mit Aether aufgenommen und über Glaubersalz getrocknet. Aether und Petroläther wurden auf dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand unter vermindertem Druck destillirt.

Die Hauptmenge des Ketons ging bei 11 mm Druck von 127—136⁰ über, und aus diesem Antheil wurde durch mehrmaliges Fractioniren das reine Keton vom Sdp. 140⁰ unter 14 mm Druck erhalten. Ausbeute 60 g. Es bildet ein schwach gelbliches Oel und hat einen ähnlichen, jedoch schwächeren Geruch wie das Propionylmesitylen. Die Farbe dunkelt wie bei jenem mit der Zeit etwas nach. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 150⁰ liefert es Mesitylen.

0.1066 g Sbst.: 0.3202 g CO₂, 0.0921 g H₂O.
C₁₃H₁₈O. Ber. C 82.10, H 9.47.
Gef. » 81.90, » 9.60.

¹⁾ Ann. d. Chem. [5] 26, 468.

1.3.5-Trimethyl-2-butylol(2¹)-benzol, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, lässt sich durch Reduction des Ketons in guter Ausbeute erhalten. Farbloses, ziemlich dickflüssiges Oel von schwachem Geruch. Sdp. 147.5° bei 12 mm Druck. Spec. Gewicht $0.964 \frac{17^{\circ}}{40^{\circ}}$.

0.1090 g Sbst.: 0.3241 g CO_2 , 0.1048 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$. Ber. C 81.25, H 10.42.

Gef. » 81.09, » 10.64.

Propylmesitylcarbinol zeigt gegen Jodwasserstoff eine *bemerkenswerthe Beständigkeit im Gegensatz zu seinem niederen Homologen, dem Methylmesitylcarbinol*. Es liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 120° kein Mesitylen, wohl aber eine Fraction vom Sdp. $237-241^{\circ}$, die annähernd auf das erwartete *n-Butylmesitylen* stimmt:

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}$. Ber. C 88.63, H 11.36.

Gef. » 87.64, » 12.05.

Der Kohlenwasserstoff lässt sich auch durch 18-stündiges Kochen von 10 g Propylmesitylcarbinol mit 40 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und 4 g rothem Phosphor erhalten. Durch 7-stündiges Erhitzen des Carbinols mit Jodwasserstoffsäure auf 200° entsteht ausschliesslich Mesitylen.

Das *Phenylurethan des Carbinols* wurde in geringer Ausbeute beim Erwärmen molekularer Mengen Phenylisocyanat und Carbinol in Ligroinlösung erhalten.

Während die entsprechende Verbindung beim Mesitylmethylcarbinol sehr leicht in der Kälte, beim Mesityläthylcarbinol bei schwachem Erwärmen oder nach einigen Stunden in der Kälte entsteht, ist sie in diesem Falle schwerer zugänglich und bildet sich erst nach längerer Zeit neben grösseren Mengen symmetrischen Diphenylharnstoffs; da Letzterer in Benzol unlöslich ist, wurde die Urethanverbindung durch Erwärmen des ausgeschiedenen Krystallbreies mit Benzol gewonnen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Körper in weissen Nadelchen vom Schmp. $119-120^{\circ}$.

0.1056 g Sbst.: 4.3 ccm N (17° , 748 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 4.5. Gef. N 4.65.

Das *Acetat des Carbinols* wurde durch Kochen mit der 4-fachen Menge Essigsäureanhydrid bereitet. Er bildet eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.976 bei $\frac{14.5}{40^{\circ}}$. Sdp. $140-141^{\circ}$ bei 9 mm Druck.

0.1017 g Sbst.: 0.2869 g CO_2 , 0.0887 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Ber. C 76.9, H 9.4.

Gef. » 76.93, » 9.69.

Beim Kochen mit Pyridin wurde der Essigester nicht verändert, beim Erhitzen mit Chinolin (das anscheinend nicht ganz wasserfrei

war) wurde, neben etwas Styrol, vorwiegend das Carbinol zurück-
erhalten.

Butenylmesitylen wurde aus dem Chlorid des Carbinols in der
üblichen Weise dargestellt und über Natrium fractionirt. Sdp. 118—
119° bei 14 mm Druck. Spec. Gew. 0.8953 bei $\frac{14^0}{40}$. Farbloses, leicht
bewegliches Oel von mesitylenartigem Geruch.

0.1064 g Sbst.: 0.3482 g CO₂, 0.1043 g H₂O.

C₁₃H₁₈. Ber. C 89.65, H 10.35.

Gef. » 89.25, » 10.68.

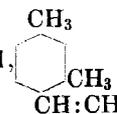
0.2383 g Sbst. in 28.573 g Eisessig: 0.19° Erniedrigung.

C₁₃H₁₈. Ber. M 174. Gef. M 171.

Das *Nitrosochlorid*, C₁₃H₁₈, NO.Cl, scheidet sich aus der auf 0°
abgekühlten Lösung des Styrols in überschüssigem Aethylnitrit auf
Zusatz von einigen Tropfen Acetylchlorid in farblosen Krystallen aus.
Schmp. 122—122.5°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer
in Aether, Eisessig und Alkohol; unlöslich in Ligroin.

0.1078 g Sbst.: 0.0648 g AgCl.

C₁₃H₁₈ONCl. Ber. Cl 14.82. Gef. Cl 14.84.

1.3-Dimethyl-4-Hexadeken(4¹)-yl-Benzol,  CH:CH.C₁₄H₂₉

Das für die Synthese des Styrols notwendige *m-Xylylpentade-
kylketon* wurde nach den Angaben von Krafft¹⁾ bereitet. Sdp. 259°
bei 11 mm Druck. Schmp. 35°.

Für die Darstellung des Palmitylchlorides ist die »Palmitinsäure
Kahlbaum« sehr geeignet, während andere »reine Palmitinsäuren des
Handels« trotz richtigen Schmelzpunktes zur Bereitung des Chlorids
nicht zu gebrauchen sind. Das Palmitylchlorid wurde ebenfalls nach
den Angaben von Krafft dargestellt und für die Synthese des Ketons
die Fraction 194—195° bei 17 mm Druck benutzt, die in einer Ausbeute
von etwa 60 pCt. der Theorie erhalten wurde.

1.3-Dimethyl-4-hexadekylol(4¹)-benzol, (CH₃)₂C₆H₃.CH(OH).C₁₅H₃₁,
wurde in einer Ausbeute von 50 pCt. aus dem Keton erhalten. Sdp.
267° bei 20 mm Druck. Weisse, sich fettig anfühlende Blättchen.
Schmp. 23—24°.

0.1045 g Sbst.: 0.3194 g CO₂, 0.1162 g H₂O.

C₂₄H₄₂O. Ber. C 83.24, H 12.14.

Gef. » 83.35, » 12.35.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2269 [1888].

Aus dem mit Salzsäuregas bereiteten Chlorid des Carbinols wurde das *Hexadecenyl-m-xylol* dargestellt und nach sorgfältigem Trocknen im Vacuum über Natrium rectificirt. Es bildet ein farbloses, zähflüssiges Oel vom spec. Gew. 0.868 bei $\frac{20^{\circ}}{40}$. Sdp. 254° unter 17 mm Druck.

0.102 g Sbst.: 0.3276 g CO_2 , 0.1141 g H_2O .

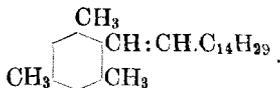
$\text{C}_{24}\text{H}_{40}$. Ber. C 87.8, H 12.22.

Gef. » 87.6, » 12.42.

0.0768 g Sbst. in 27.17 g Eisessig: 0.033 $^{\circ}$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{40}$. Ber. M 328. Gef. M 334.

1.3.5-Trimethyl-2-Hexadecen-
(2 1)-yl-Benzol,



Mesitylpentadekylketon, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{CO.C}_{15}\text{H}_{31}$, diente als Ausgangsmaterial.

25 g Aluminiumchlorid wurden mit einer Lösung von 61 g Palmitylchlorid in 50 g Petroläther überschichtet und zu dieser Lösung, zuerst unter Eiskühlung, dann unter allmählicher Steigerung der Temperatur, 25 g Mesitylen getropft. Das Gemisch wurde sodann auf ca. 35° erwärmt, bis die Entwicklung der Salzsäure nachliess. Das mit Aether extrahirte Rohketon wurde mehrfach mit concentrirter Salzsäure durchgeschüttelt und dann die durch Verseifung des Chlorides entstandene Palmitinsäure mit alkoholischer Kalilauge entfernt. Nach dem Verdampfen des Aethers destillirte das Keton unter 13 mm Druck bei 262° und erstarrte in der Vorlage zu einer festen Krystallmasse. Für die Analyse wurde ein Theil aus Alkohol umkrystallisirt. Warzenartige Krystallaggregate vom Schmp. 41° oder glänzende Schuppen, die sich fettig anfühlen.

0.110 g Sbst.: 0.337 g CO_2 , 0.1186 g H_2O .

$\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}$. Ber. C 83.79; H 11.73.

Gef. » 83.47, » 11.08.

1.3.5-Trimethyl-2-hexadekylol (2 1)-benzol, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, siedet unter 16 mm Druck bei 274° , 9° höher als das Keton. Es erstarrte zu einer festen Masse, die aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Concentrisch gruppirte Nadeln, Schmp. 47.5° .

0.1026 g Sbst.: 0.3133 g CO_2 , 0.1145 g H_2O .

$\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}$. Ber. C 83.33, H 12.22.

Gef. » 83.28, » 12.39.

Aus dem Carbinol liess sich mit Phenylisocyanat kein Phenylharnstoff erhalten.

Das *Chlorid des Carbinols* ist ein sehr dickes, gelblich gefärbtes Oel, das ohne Reinigung direct mit Pyridin behandelt wurde.

Hexadecenylmesitylen siedet bei 260° unter 23 mm Druck und schmilzt bei 28.5—29°. Geschmolzen und langsam abgekühlt, erstarrt es zu langen Nadeln. Es zeigt einen schwachen, angenehmen Geruch. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 200° liefert es *kein Mesitylen*. Ein Nitrosochlorid konnte ebenfalls nicht erhalten werden.

0.1099 g Sbst.: 0.3542 g CO₂, 0.1222 g H₂O.

C₂₅H₄₂. Ber. C 87.72, H 12.28.

Gef. » 87.79, » 12.35.

0.0952 g Sbst. in 30.0394 g Eisessig: 0.0360 Erniedrigung.

C₂₅H₄₂. Ber. M 342. Gef. M 344.

Die Molekulargewichtsbestimmung, welche viele Monate nach der Darstellung des Styrols ausgeführt wurde, beweist die gering Neigung desselben zur Polymerisation.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

361. August Klages: Synthese ungesättigter Phenoläther.

(Eingegangen am 26. Mai 1902; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Die bei der Darstellung der Aethylenbenzole gewonnenen Erfahrungen¹⁾ lassen sich ohne Weiteres auf die Gruppe der Phenoläther übertragen. Es entstehen Substanzen, die theils in nahen Beziehungen zu den in ätherischen Oelen vorkommenden, ungesättigten Phenoläthern stehen, theils mit diesen identisch sind.

Anethol [1-Propen(1¹)-yl-4-Methoxy-Benzol].

Das als Ausgangsmaterial dienende *Propionylanisol* ist von Gattermann²⁾ dargestellt worden, welcher es, neben Dianisylpropylen, bei der Einwirkung von Propionylchlorid auf Anisol erhielt. Die Bildung der in grosser Menge auftretenden Propylenverbindung lässt sich vermeiden, wenn man die Reaction unter Einhaltung folgender Versuchsbedingungen ausführt:

80 g Propionylchlorid werden in 200 g Petroläther gelöst und die Mischung auf —5° abgekühlt. Alsdann werden 80 g Aluminiumchlorid hinzugefügt und 60 g Anisol in kleinen Portionen unter fortwährendem Schütteln eingetragen. Nach Beendigung der äusserst lebhaften Reaction wird die Eiskühlung entfernt und das Reaktionsgemisch bis zur Verarbeitung noch fünf Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Ist die Reaction richtig durchgeführt, so hat sich das Aluminiumchlorid in ein gelbbraunes, schweres Oel verwan-

¹⁾ Siehe die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte **22**, 1129 [1889].