

0.1603 g Sbst.: 22.1 ccm N (17°, 747 mm).

$C_{13}H_{22}N_4O_3$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.72.

Uebrigens hat zuerst E. Fischer¹⁾ auf die Anwesenheit von Zuckern der 5-Kohlenstoffreihe unter den Condensationsproducten des Formaldehyds aufmerksam gemacht; ein weiteres Argument für ihre Gegenwart in der »Formose« war durch den positiven Ausfall der bekannten Farbenreactionen auf Pentosen (mit Phloroglucin oder Orcin und Salzsäure) gegeben²⁾.

436. August Klages: Zur Kenntniss der Styrole.

[II. Mittheilung.]

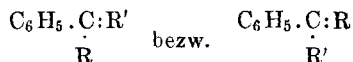
(Eingegangen am 9. Juli 1902.)

I. Synthese (1¹)-alkylierter Styrole.

Gegen gasförmige Salzsäure zeigen tertiäre, fettaromatische Alkohole vom Typus I dieselbe Reactionsfähigkeit, wie die secundären Carbinole³⁾. Sie liefern wenig beständige Chloride (II), die beim



Kochen mit Pyridin unter Salzsäureverlust in (1¹)-alkylierte Styrole der Formel:



übergehen, je nachdem das Chloratom mit dem Wasserstoffatom des einen oder des anderen Alkylrestes als Salzsäure austritt. Als Zwischenproducte entstehen wahrscheinlich auch hier Chloride quaternärer Pyridinbasen⁵⁾, die beim Kochen in salzsaures Pyridin und den ungesättigten Kohlenwasserstoff zerfallen.

Grignard⁶⁾ hat in einer Reihe interessanter Arbeiten gezeigt, dass sich tertiäre Alkohole leicht gewinnen lassen, wenn man auf Ketone, anstatt der Zinkalkyle, Magnesiumjodalkyle bei Gegenwart von Aether zur Einwirkung bringt.

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte **21**, 990 [1888].

²⁾ C. Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chem. **31**, 570 [1901].

³⁾ Klages und Allendorff, diese Berichte **31**, 998 [1898].

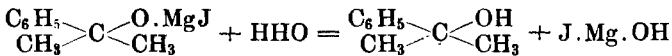
⁴⁾ R und R' sind Alkyle.

⁵⁾ Diese Berichte **34**, 2245 [1901].

⁶⁾ Compt. rend. **130**, 1322. Zusammenstellung der Arbeiten: diese Berichte **34**, 2878 [1901].

Der Mechanismus dieser eleganten Reaction ist im Wesentlichen der gleiche, wie er nach Butlerow, Wagner und Saytzev für die Zinkalkyle gilt. Es entstehen salzartige Additionsproducte, die bei der Zerlegung mit Wasser tertiäre Alkohole liefern; als Nebenproducte entstehen bisweilen, was schon Sokolow¹⁾ beobachtete, Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe von gleicher Kohlenstoffzahl. Dieser letzte Vorgang, der bei der Verwendung fettaromatischer Ketone zu (1¹)-alkylylten Styrolen führen würde, kann, wie ich gefunden habe, zur Hauptreaction werden, wenn man die Versuchsbedingungen ändert.

Grignard bringt auf 1 Mol. des Ketons (Acetophenon) 1 Mol. Jodmethyl und 1 Atom Magnesium in der Kälte zur Wirkung. Es entsteht dabei durch Addition das Salz eines tertiären Alkohols, welches mit Wasser im Sinne der Gleichung:

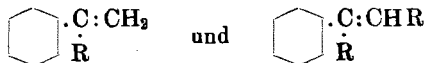


zerfällt.

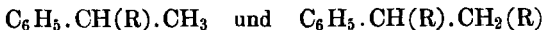
Bringt man auf 1 Mol. des Ketons aber 2 Mol. Jodalkyl und 2 Atome Magnesium in Anwendung und erhitzt, nach dem Abdestilliren des Aethers, das Reactionsgemisch mehrere Stunden auf 100° oder höher, so entsteht ausschliesslich das zugehörige Aethylenderivat, in diesem Falle das Methyl(1¹)-vinylbenzol, C₆H₅.C(CH₃):CH₂.

Die Reaction ist, wie es scheint, allgemeinsten Anwendung fähig und, wie aus dem Nachfolgenden ersichtlich, bereits zur Synthese von Aethylenbenzolen der mannichfachsten Art verwerthet worden.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der 1¹-alkylylten Styrole:



bei der Reduction. Sie nehmen beim Behandeln mit Natrium und Alkohol zwei Wasserstoffatome auf und gehen mit grösster Leichtigkeit in die entsprechenden, niedriger siedenden Benzolkohlenwasserstoffe:

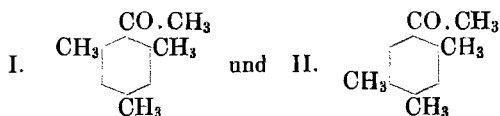


über, was für die Synthese einer ganzen Reihe meist schwer zugänglicher Substanzen von Wichtigkeit ist.

Es sind aber nicht alle Aethylenbenzole reducirbar. Ich werde auf die bei der Reduction der Aethylenbenzole und der ungesättigten Phenoläther beobachteten Regelmässigkeiten, die ich gemeinsam mit Hrn. Steiner studirt habe, noch im Besonderen zurückkommen.

¹⁾ Diese Berichte 21, R. 56 [1889].

Erwähnen möchte ich schliesslich noch, dass beim Acetomesitylen die sonst allgemein vor sich gehende Bildung tertiärer Alkohole, bezw. die der (1¹)-alkylieren Styrole, nicht eintritt. Es machen sich hier, wie in vielen anderen Fällen, die abnormen Reactionsverhältnisse der di-orthosubstituirten Benzole bemerkbar. Dafür bietet das Verhalten der beiden Ketone:



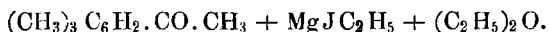
ein gutes Beispiel.

Acetomesitylen (I) bildet beim Behandeln mit 2 Mol. Magnesiumjodäthyl eine fein krystallinische, glänzende Doppelverbindung. Nach 5-stündigem Erhitzen auf 100° wurde das Salz mit Wasser zersetzt. Außerst stürmische Reaction, die auf unverbrauchtes Magnesiumjodalkyl schliessen liess, und Rückbildung von Acetomesitylen, Sdp. 235—237°.

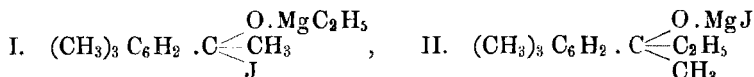
Anders das Acetopseudocumol (II). Oeliges Additionsproduct beim Behandeln mit 2 Mol. Magnesiumjodäthyl, nach 5-stündigem Erhitzen auf 100° erstarrt zu grossen, farblosen Krystallblättern, die sich mit Wasser träge zersetzen. Ausschliessliches Reactionsproduct: *Trimethyl-Methopropenylbenzol*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, Sdp. 234°.

Das Additionsproduct von Magnesiumjodäthyl und Acetomesitylen, ein farbloses, krystallinisches Pulver, wurde mit trockenem Aether gründlich ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure lieferte es neben dem anorganischen Rest: Aether, dessen Geruch deutlich zu erkennen war und Acetomesitylen, das durch Analyse und Spaltung in Mesitylen und Essigsäure, unzweifelhaft nachgewiesen wurde.

Die analytischen Daten ergaben die Zusammensetzung:



Für das Salz lassen sich zwei Formeln aufstellen:



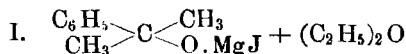
I. müsste als Derivat eines Orthoketons unter Rückbildung von Acetomesitylen zerfallen, II. müsste einen tertiären Alkohol oder das zugehörige Styrol liefern. Ich gebe daher für das aus Acetomesitylen und Magnesiumjodäthyl erhaltene Additionsproduct, mit Vorbehalt, die Formel I.

Will man für dieses Nichteintreten der Bildung tertiärer Alkohole räumliche Verhältnisse gelten lassen, so ist es beachtenswerth, dass für den Eintritt von Kohlenstoff an den mittelständigen Atom-complex, für die Kohlenstoffsynthese, sterische Hinderung besteht, während eine Raumvergrößerung des mittelständigen Restes durch andere Elemente (Jod oder Magnesium) sich anscheinend ohne Schwierigkeit vollzieht.

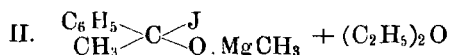
Metho(1¹)-vinylbenzol, $C_6H_5.C(CH_3):CH_2$.

Als Ausgangsmaterial diente das von Grignard aus Magnesiumjodmethyl und Acetophenon dargestellte Dimethylphenylcarbinol, welches nach seinen Angaben bereitet wurde. Trotz des constanten Siedepunktes war aber das erhaltene Product, das aus ganz reinem Carbinol bestehen soll, nie acetophenonfrei. Es liess sich daraus mit Phosphorsäure Acetophenonphosphat¹⁾ abscheiden, das mit Phenylhydrazin und essigsauerm Natrium das bekannte Phenylhydrazon vom Schmp. 105° lieferte. Grignard's Versuch wurde etwa ein Dutzend mal wiederholt und ergab stets das gleiche Resultat.

Dieser Gehalt des tertiären Alkohols an Acetophenon legte die Vermuthung nahe, dass dem entstehenden additionellen Zwischenproducte



ein isomeres Salz



beigemengt sei. II. müsste als Derivat eines Orthoketons unter Rückbildung von Acetophenon und Abspaltung von Methan zerfallen. Es wurde daher das salzartige Additionsproduct, ein glänzend krystallinisches Pulver, isolirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Eine Probe des Salzes wurde in einem Kölbchen, das die Verdrängung der Luft durch trockne Kohlensäure gestattete, mit Wasser zersetzt, und das Gas im Schiff'schen Apparat aufgefangen. Es erwies sich, als der Versuch bei Sommertemperatur angestellt wurde, als Aetherdampf. Methan konnte als Zersetzungsproduct des Salzes nicht aufgefunden werden, denn bei entsprechender Kühlung des Apparates trat eine Gasentwicklung bei der Zersetzung des Salzes überhaupt nicht auf.

0.2004 g Sbst.: 0.1349 g AgJ. — 0.3216 g Sbst.: 0.2081 g AgJ. — 0.3087 g Sbst.: 0.1906 g AgJ. (Producte verschiedener Herkunft).

$C_6H_5.CO.CH_3 + J.Mg.CH_3 + (C_2H_5)_2O$. Ber. J 35.27.

Gef. » 36.38, 35.00, 33.40.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1298 [1898].

Die Doppelverbindung ist ein geruchloses, krystallinisches Salz, das bei der Zersetzung mit etwas verdünnter Säure den tertiären Alkohol in reinem Zustande liefert. Acetophenon wird nicht gebildet. Dadurch ist die Anwesenheit eines isomeren Salzes (II) ausgeschlossen. Bei der Zersetzung des nach Grignard erhaltenen Reaktionsgemisches wird demnach ein Gemisch von tertiärem Carbinol und unangegriffenem Acetophenon gewonnen. Führt man den Versuch bei höherer Temperatur durch, so wird auch dann nicht alles Acetophenon in den tertiären Alkohol übergeführt, sondern ein Theil bleibt unverändert. Der entstandene tertiäre Alkohol wird aber bei der erhöhten Temperatur in Wasser und Methovinybenzol gespalten, sodass bei der Zersetzung ein Gemisch von Acetophenon und Methovinybenzol resultirt. Acetophenon wurde als Phosphat isolirt und durch sein Phenylhydrazon nachgewiesen; Methovinybenzol, das sich durch Destillation leicht vom Acetophenon trennen liess, war durch seinen Siedepunkt 162° und durch sein Verhalten gegen Brom hinlänglich gekennzeichnet.

Um reines *Dimethylphenylcarbinol* zu gewinnen, zersetzt man am besten die mit Aether ausgewaschene Doppelverbindung mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure, äthert aus, schüttelt mit etwas wässriger schwefliger Säure und trocknet den Aether über geglühtem Kaliumcarbonat; oder man verwendet auf 1 Mol. Acetophenon 2 Mol. Magnesiumjodmethyl unter Eiskühlung und zersetzt das Reaktionsgemisch mit Wasser in der üblichen Weise. Das erhaltene Product ist ein farbloses, viscoses Oel vom Sdp. $93-94^{\circ}$ bei 13 mm, 202° bei gewöhnlichem Druck, in dem sich Acetophenon nach der obigen Methode nicht mehr nachweisen lässt. Spec. Gewicht $0.9724 \frac{18.5}{40}$.

5 g (2 At.) Magnesium¹⁾ werden in einem mit gut wirkendem Kühler versehenen Kolben mit 32 g (2 Mol.) Jodmethyl, in etwa dem doppelten Volumen trocknen Aethers gelöst, übergossen. Sobald alles Magnesium in Lösung gegangen ist, giebt man unter Kühlung 12 g Acetophenon in kleinen Portionen hinzu und zersetzt nach 2-stündigem Stehen mit Eiswasser. Ausbeute 10 g Dimethylphenylcarbinol.

Acetophenon und Dimethylphenylcarbinol sind sich äusserst ähnlich. Sie lassen sich durch fractionirte Destillation nicht trennen. Reines Dimethylphenylcarbinol, unter denselben Bedingungen mit Acetophenon verglichen, siedet 2° höher als das Keton. Im Geruch sind die Substanzen kaum verschieden.

¹⁾ Benutzt werden Magnesiumspähne (aus einem Barren gehobelt), die mir von der Direction der Aluminium- und Magnesium-Fabrik, Hemelingen bei Bremen, in der liebenswürdigsten Weise zur Verfügung gestellt worden waren. Reingehalt 99.7—99.8 pCt. Es ist das wirksamste Magnesium, das ich bisher für die Synthese verwandt habe.

1-Chlor-Isopropylbenzol, $C_6H_5.C(CH_3)_2.Cl$, entsteht leicht beim Einleiten von Salzsäuregas in auf 0° abgekühltes Dimethylphenylcarbinol. Nach fünfstündigem Stehen der mit Salzsäure gesättigten Lösung wurde dieselbe in Eiswasser gegossen, das Chlorid ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumbicarbonat von überschüssiger Salzsäure befreit, und der Aether nach dem Trocknen mit Glaubersalz im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Chlorisopropylbenzol ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel, das sich beim Erwärmen unter Salzsäureabspaltung zersetzt.

0.1864 g Sbst.: 0.1732 g AgCl.

$C_9H_{11}Cl$. Ber. Cl 23.65. Gef. Cl 23.03.

Durch Kochen mit Pyridin liefert es glatt Methovinylbenzol, $C_6H_5.C(CH_3):CH_2$.

1-Jod-Isopropylbenzol, $C_6H_5.C(CH_3)_2.J$. Trägt man Dimethylphenylcarbinol in der Kälte in überschüssigen Eisessig-Jodwasserstoff ein und giesst nach einiger Zeit in Wasser, so scheidet sich das Jodid als ein dunkel gefärbtes, leicht zersetzliches, schweres Oel aus. Versetzt man die Eisessig-Jodwasserstofflösung des Carbinols in der Kälte mit Zinkstaub und destillirt die mit verdünnter Natronlauge übersättigte Lösung mit Wasserdampf, so geht in geringer Menge ein flüchtiges Oel vom Geruch des Cumols über, während eine prächtig krystallisirende, mit Dampf nicht flüchtige Substanz zurückbleibt. Sie wurde abfiltrirt und aus Alkohol, in welchem sie in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallirt. Glänzende Nadeln. Schmp. $119-120^\circ$. Gegen Permanganat ist die Substanz beständig; Bromlösung wird nicht entfärbt.

0.1581 g Sbst.: 0.5262 g CO_2 , 0.1342 g H_2O .

$C_{18}H_{22}$. Ber. C 90.70, H 9.30.

Gef. » 90.77, » 9.43.

0.1888 g Sbst. in 26.251 g Benzol: 0.277⁰.

$C_{18}H_{22}$. Ber. M 238. Gef. M 233.

Analyse und Molekulargewicht weisen der Substanz die Constitution eines *Tetramethyldiphenyläthans*, $(C_6H_5)(CH_3)_2C.C(CH_3)_2(C_6H_5)$, zu, welches aus 2 Mol. Jodisopropylbenzol durch Abspaltung von Jod entstanden sein könnte. Dem steht aber eine Angabe Wallach's³⁾ gegenüber, nach welcher Tetramethyldiphenyläthan, das aus Phenylisobuttersäure erhalten wurde, weit niedriger, bei $55-56^\circ$ schmilzt. Die Substanzen können daher nicht identisch sein. Möglicherweise ist die Verbindung aber auch ein Derivat des Cyclobutans, $\begin{matrix} (C_6H_5)(CH_3)C-CH_2 \\ (C_6H_5)(CH_3)C-CH_2 \end{matrix}$, was nicht unwahrscheinlich ist.

¹⁾ Diese Berichte 31, 998 [1898]. ²⁾ Diese Berichte 32, 434 [1899].

³⁾ Chem. Centralblatt 1899, II, 1047.

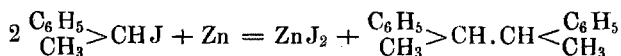
In ganz ähnlicher Weise reagirt das *1*¹-Jodäthylbenzol, $C_6H_5 \cdot CHJ \cdot CH_3$, das mit Jodwasserstoff-Eisessig aus dem Methylphenylcarbinol¹⁾ dargestellt wurde. Es scheidet sich beim Eingiessen in Wasser als schweres Oel ab, das mit verdünnter schwefeliger Säure von Jod befreit, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Zersetzliches Oel von sehr aggressivem Geruch, das nach 5 Stunden analysirt wurde.

0.2111 g Sbst.: 0.1748 g AgJ.

C_8H_9J . Ber. J 54.8. Gef. J 44.7.

Beim Behandeln der abgekühlten Lösung des Jodids in Eisessig mit Zinkstaub entstand in geringer Menge Styrol, $C_6H_5 \cdot CH:CH_2$, das mit Dampf abdestillirt wurde, und dann ein farbloses Oel, das sich, besonders beim Erwärmen des Zinkschlammes mit Alkali, abschied und später zu Krystallen erstarrte.

Harte, glänzende Blättchen mit bläulichem Reflex aus absolutem Alkohol; Schmp. 126°. Die Substanz ist gegen Permanganat beständig und entfärbt eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff in der Kälte nicht. Sie ist identisch mit dem von Moritz und Wolfenstein²⁾ aus Aethylbenzol durch Kaliumpersulfat erhaltenen *Dimethyldibenzyl*, welches aus dem Jodid nach der Gleichung:



entstanden ist. Das Verhalten der Verbindung gegen Brom unterscheidet sie scharf von dem von Liebermann¹⁾ aus der Truxillsäure erhaltenen Distyrol $(C_6H_5)_2$, das fast denselben Schmp. 124° aufweist.

Die Untersuchung dieser Substanzen, die sich in guter Ausbeute aus den Jodiden secundärer und tertiärer Carbinole beim Behandeln mit Zinkstaub enthalten lassen, wird weitergeführt.

Verhalten des Dimethylphenylcarbinols gegen syrupöse Phosphorsäure.

Das nach Grignard's Vorschrift bereitete rohe Dimethylphenylcarbinol wurde, wie ich schon erwähnte, zwecks Befreiung von Acetophenon mit Phosphorsäure behandelt. Bei dieser Behandlung wird aber auch der tertiäre Alkohol verändert, welcher sich zum grössten Theil in ein *dimolekulares Methovinybenzol* verwandelt.

8 g Dimethylphenylcarbinol wurden mit 50 g syrupöser Phosphorsäure auf 120° erwärmt und das Gemisch durchgeschüttelt. Der sich als klare Oelschicht absetzende Kohlenwasserstoff wurde abgehoben, mit Wasser gewaschen und fractionirt. Ein Theil destillirte bei 165—168° (Methovinybenzol), die Hauptmenge ging bei 302—305° als farbloses, viscoses Oel über.

¹⁾ Diese Berichte **22**, 2255 [1889].

0.1094 g Sbst.: 0.3676 g CO₂, 0.0894 g H₂O.

C₁₈H₂₀. Ber. C 91.51, H 8.48.

Gef. » 91.60, » 9.10.

0.4428 g Sbst.: 27.55 g Benzol: 0.650⁰.

C₁₈H₂₀. Ber. M 236. Gef. M 220.

Dimolekulares Methovinylnbenzol ist ein geruchloses, mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Oel, das unzersetzt über Natrium destillirt werden kann. Sdp. 302⁰ i. D. Spec. Gewicht 0.9724 $\frac{21}{40}$.

Es reducirt, wenn auch langsam, Permanganatlösung, addirt in der Kälte Brom, lässt sich dagegen durch Natrium und Alkohol nicht zu Cumol reduciren.

Für den dimolekularen Kohlenwasserstoff käme eventuell die Formel C₆H₅.C(CH₃):CH.CH₂.CH(CH₃).C₆H₅ in Betracht.

Verhalten des Dimethylphenylcarbinols gegen Magnesiumjodmethyl.

Erhitzt man das aus 2 Mol. Magnesiumjodmethyl und 1 Mol. Acetophenon erhaltene Reactionsproduct, nach dem Abdestilliren des Aethers, etwa 6 Stunden auf 100⁰, zersetzt mit Eiswasser und äthert die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung aus, so erhält man nach sorgfältigem Waschen und Trocknen des Aethers als ausschliessliches Reactionsproduct *Methovinylnbenzol*. Magnesiumjodmethyl wirkt hierbei als wasserabspaltendes Mittel, denn beim Erhitzen des reinen tertiären Carbinols mit Magnesiumjodmethylat auf 100⁰ entsteht ebenfalls der Kohlenwasserstoff, während das Carbinol selbst weder beim Erhitzen auf 100⁰ noch beim Destilliren (202⁰) merkliche Veränderung erleidet, 10 g Acetophenon lieferten etwa 5—6 g Methylvinylbenzol, das über Natrium destillirt wurde. Farbloses, dünnflüssiges, etwas stechend riechendes Oel, Sdp. 162⁰, das sich nur sehr langsam polymerisirt.

0.0986 g Sbst.: 0.3306 g CO₂, 0.076 g H₂O.

C₉H₁₀. Ber. C 91.53, H 8.48.

Gef. » 91.6, » 8.54.

Der Kohlenwasserstoff entfärbt prompt Bromlösung. Das Dibromid ist farbloses, unter Zersetzung siedendes, die Augen stark reizendes Oel vom Sdp. 140⁰ bei 15 mm.

0.2052 g Sbst.: 0.2661 g AgBr.

C₉H₁₀Br₂. Ber. Br 57.55. Gef. Br 55.0.

In alkoholischer Lösung ist das Styrol gegen Permanganat (0.25 : 100 g Wasser) etwa 5 Secunden beständig. Beim Erwärmen reducirt es ammoniakalische Silberlösung. Natrium und Alkohol reduciren es glatt zu Cumol:



Tiffeneau¹⁾ hat Methovinybenzol kürzlich aus dem Dimethylphenylcarbinol durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure erhalten und auch auf seine Reducirbarkeit hingewiesen.

Die Reduction des Methovinybenzols geht überraschend leicht vor sich, was um so auffälliger ist, als sich Vinylbenzol nach Klages und Allendorff²⁾ keineswegs glatt zu Aethylbenzol reduciren lässt. Propenylbenzol, $C_6H_5.CH:CH.CH_3$, das geprüft wurde, lieferte etwa 50 pCt. Cumol (Schmelzpunkt des Sulfamids 108^0), während die andere Hälfte in hoch siedende Producte verwandelt wurde.

Das Perkin'sche Isobutenylbenzol³⁾, $C_6H_5.CH:C(CH_3)_2$, konnte durch Natrium und Alkohol überhaupt nicht reducirt werden.

Metho(1¹)-propen(1¹)-yl-benzol, $C_6H_5.C(CH_3):CH.CH_3$.

5 g Magnesium wurden mit 30 g Jodäthyl und 30 ccm trockenem Aether in Lösung gebracht und mit 12 g Acetophenon unter Abkühlung versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen wurde der Aether abdestillirt, und der zurückbleibende Syrup noch 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Er ist dann zu einer Krystallmasse erstarrt, die mit Eiswasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure zersetzt wurde. Das sich abscheidende Oel wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit etwas schwefliger Säure entfärbt und dann über geglühter Pottasche oder Glaubersalz getrocknet.

Methopropenylbenzol ist ein dünnflüssiges, angenehm riechendes Oel. Sdp. $191-193^0$ (i. D.). Spec. Gewicht $0.9221 \frac{15^0}{40}$.

0.1305 g Sbst.: 0.4322 g CO_2 , 0.1102 g H_2O .

$C_{10}H_{12}$. Ber. C 90.91, H 9.1.

Gef. » 90.32, » 9.4.

Es entfärbt eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte. Das Dibromid ist ein Oel. Gegen Permanganatlösung⁴⁾ ist das Styrol etwa 15 Secunden beständig.

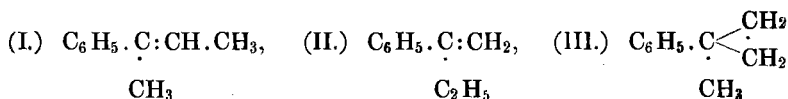
¹⁾ Compt. rend. 1902, I, 845. ²⁾ loc. cit.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 35, 138.

⁴⁾ Die Styrole wurden in der Weise geprüft, dass 1 Tropfen des Kohlenwasserstoffes in 10 ccm Alkohol gelöst, mit 2 ccm einer wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat (1:500) versetzt wurde. Die Zeit, die bis zur Abscheidung der Braunsteinflocken verstreicht, wurde notirt. Es liess sich so beurtheilen, ob ein Styrol bei der Reduction verändert wurde oder nicht. Durch Alkohol selbst wird die Permanganatlösung erst nach etwa 5 Minuten entfärbt.

Das Verhalten gegen Brom ist wenig entscheidend, da auch bei gesättigten Verbindungen sehr bald Entfärbung des Broms durch Substitutionsvorgänge eintritt. Schichtet man z. B. auf eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff (1.6:100) 2-3 Tropfen der nachstehenden Kohlenwasserstoffe, so

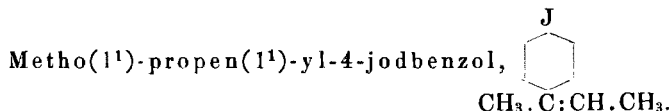
Entscheidend für die Constitution des Kohlenwasserstoffes war sein Verhalten bei der Oxydation. 3 g desselben wurden mit einer Lösung von 5 g Kaliumpermanganat in 200 ccm Wasser und 50 ccm 20procentiger Schwefelsäure 5 Stunden geschüttelt, dann die Lösung mit Dampf destillirt. Es wurden gewonnen etwa 1.6 g Acetophenon, vom Sdp. 198—200°, das mit Phosphorsäure sofort erstarrte. Sieht man von einer cyclischen Structur (III) ab, so kommt von den Formeln, die sich theoretisch ableiten lassen, nur die erste in Betracht, da (II) bei der Oxydation Propionylbenzol liefern müsste:



Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol (5 g Styrol, 5 g Natrium, 50 ccm absoluter Alkohol) liefert Methylpropenylbenzol ganz glatt einen um 20° niedriger siedenden, cymolartig riechenden Kohlenwasserstoff, der sich als *secundäres Butylbenzol*¹⁾ erwies. Sdp. 172—173° über Natrium.



Die Permanganatprobe zeigte, dass das secundäre Butylbenzol vollkommen rein war.



p-Jodacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_4\text{J} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, wurde nach Schweitzer²⁾ aus Jodbenzol und Acetylchlorid dargestellt. Die Ausbeute betrug etwa 75 pCt. des angewandten Jodbenzols. Das Keton wurde durch Ausäthern gewonnen und zur Reinigung im Vacuum destillirt. Schweitzer reinigt es durch Krystallisation aus Aether. Sdp. 153° bei 18 mm Druck. Eine Probe zeigte nach dem Umkrystallisiren den von Schweitzer angegebene Schmelzpunkt (85°).

Zu einer Lösung von 5 g Magnesium in 32 g Jodäthyl und 30 ccm Aether, wurden 23 g *p*-Jodacetophenon, welche in 20 g wasserfreiem

beobachtet man nach sehr kurzer Zeit einen farblosen Ring oberhalb der Bromlösung. Beim Benzol war diese Erscheinung nach Verlauf einer Stunde nicht eingetreten, Toluol gab sie nach 1 Minute; Aethylbenzol, *m*-Xylol, Pseudocumol, *p*-Cymol, *m*-Butyltoluol [Handelspräparate], Cumol und Heptylbenzol zeigen schon nach 15—20 Sekunden eine deutlich entfärbte Zone. Später tritt Bromwasserstoffentwicklung auf

¹⁾ Diese Berichte 9, 261 [1876].

²⁾ Diese Berichte 24, 551 [1891].

Benzol gelöst waren, gefügt. Es trat heftige Reaction ein, die durch zeitweises Einstellen in Wasser gemässigt wurde; später schied sich ein schwer, krystalliner Salzbrei aus. Nach 5stündigem Erwärmen des Reactionsproductes auf dem Wasserbade wurde dasselbe in der üblichen Weise mit Eis zersetzt, und die ätherische Lösung verdunstet. Der Rückstand ging unter 34 mm Druck constant bei 166° über. Das Destillat, welches schwach gelblich gefärbt war, wurde nochmals über Silberpulver rectificirt. *Methopropenyl-jodbenzol* ist ein farbloses, angenehm riechendes Oel, das einen Sdp. von 155° (i. D.) unter 23 mm Druck zeigt und beim Erkalten zu farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 45—46° erstarrt. Es entfärbt Bromlösung in der Kälte und wird durch Permanganatlösung etwa in 20 Secunden oxydirt. Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Ligroin.

0.0081 g Sbst.: 0.0908 g AgJ. — 0.1325 g Sbst.: 0.238 g CO₂, 0.0548 g H₂O.

C₁₀H₁₁J. Ber. C 46.5, H 4.2, J 51.6.

Gef. » 46.2, » 4.3, » 49.5.

Durch Permanganat wird das Styrol in saurer Lösung zu *p*-Jodacetophenon oxydirt, wodurch seine Constitution einwurfsfrei bewiesen ist.

Die Reduction des Methopropenyl-Jodbenzols verläuft mit Methylalkohol und auch mit Aethylalkohol insofern etwas abnorm, als ein Theil des entstandenen *p*-Jodbutylbenzols zu secundärem Butylbenzol unter Abspaltung des Jods reducirt wird. Es wurden bei der Destillation im Vacuum 3 Fractionen erhalten.

I. Sdp. 70—140° bei 18 mm Druck

II. » 140—145° » 18 » »

III. » 148 » 18 » »

Fraction I siedet bei gewöhnlichem Druck von 170—180° und erwies sich als jodfrei. Es ist secundäres Butylbenzol. Fraction II, (sehr wenig) war ein farbloses, jodhaltiges Oel, wahrscheinlich *p*-Jodbutylbenzol. Fraction III erstarrte zu farblosen Krystallen, Schmp. 45°, unverändertes Ausgangsmaterial.

Metho(1¹)-buten(1¹)-yl-benzol, C₆H₅.C(CH₃)₂.CH.CH₂.CH₃.

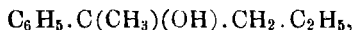
Normales Propyljodid (28 g) reagirt lebhaft mit Magnesium (4 g), das mit etwa 50 g trockenem Aether überschichtet war. Zu der klaren Lösung des Magnesiumjodpropyls werden in der Kälte 10 g Acetophenon, in der gleichen Menge Aether gelöst, gefügt. Das Reactionsproduct wurde nach dem Abdestilliren des Aethers 6 Stunden auf 100° erhitzt, und der gallertartig erstarrte Salzbrei mit Eiswasser zersetzt. Siedepunkt des erhaltenen Products 112—113° bei 14 mm, 116—117° bei 16 mm, 216° bei gewöhnlichem Druck. Geruchloses, viscoses Oel. Spec. Gewicht 0.9723 $\frac{21.5^{\circ}}{40^{\circ}}$.

0.1506 g Sbst.: 0.4445 g CO₂, 0.1342 g H₂O.

C₁₁H₁₆O. Ber. C 80.48, H 9.75.

Gef. » 80.48, » 9.9.

Die Substanz ist demnach *Metho(1¹)-butylol-(1¹)-benzol*,



— ein tertiärer Alkohol, der gegen Magnesiumjodpropyl bei 100° noch beständig ist. Ob er auch gegen Magnesiumjodmethyl beständig ist, oder ob er erst bei höherer Temperatur zur Wasserabspaltung neigt, werden Versuche zeigen, die zur Zeit angestellt werden. Nach der Pyridinmethode lässt er sich leicht in das zugehörige Styrol überführen.

1¹-Chlor-Metho-(1¹)-butyl-benzol, C₆H₅ · C(CH₃)(Cl) · CH₂ · CH₂ · CH₃, entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in die auf 0° abgekühlte, ätherische Lösung des Carbinols, die sich über etwas entwässertem Glaubersalz befindet. Durch Waschen mit Eiswasser, Behandeln mit Bicarbonat und Trocknen der ätherischen Lösung, lässt sich das Chlorid nach dem Verdunsten des Aethers gewinnen. Es ist ein farbloses Oel von cymolartigem Geruch, das beim Erwärmen Salzsäure abspaltet.

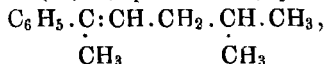
0.1826 g Sbst.: 0.1428 g AgCl. — 0.318 g Sbst.: 0.2426 g AgCl (nach 4 Tagen analysirt).

C₁₁H₁₅Cl. Ber. Cl 19.23. Gef. Cl 19.27, 18.8.

Beim Kochen mit der fünffachen Menge Pyridin entsteht in guter Ausbeute unter Abspaltung von salzsaurem Pyridin, das sich beim Erkalten in grossen Krystallen abschied, *Methobutenylbenzol*. Farbloses, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Oel von fruchtartigem Geruch. Sdp. 89—90° (i. D.) bei 16 mm, 199° bei gewöhnlichem Druck. Spec. Gew. 0.8976 $\frac{21.2}{40}$. Es entfärbt in der Kälte Bromlösung, ist gegen Permanganat etwa 18 Sekunden beständig. In saurer Lösung wird es durch Kaliumpermanganat zu Acetophenon (Phosphat und Phenylhydrazon) oxydirt. Natrium und Alkohol reduciren es nach der Gleichung:

C₆H₅ · C(CH₃):CH · C₂H₅ \longrightarrow C₆H₅ · CH(CH₃) · CH₂ · C₂H₅
zu einem bisher noch unbekanntem Amylbenzol vom Sdp. 191°.

Dimetho(1¹, 1⁴)-penten(1¹)-yl-benzol,



wurde durch Erhitzen von 1 Mol. Acetophenon mit 2 Mol. Magnesiumjodamyl auf 100° erhalten. Es ist eine farblose, lichtbrechende, etwas ölige Flüssigkeit von amydartigem Geruch. Spec. Gew. 0.8814 $\frac{150}{40}$. Sdp. 121° (über Natrium) bei 20 mm Druck.

0.1253 g Sbst.: 0.411 g CO₂, 0.1206 g H₂O.

C₁₃H₁₈. Ber. C 89.66, H 10.34.

Gef. » 89.47, » 10.69.

Brom wirkt addirend und dann sehr schnell substituierend ein. Gegen Permanganatlösung ist das Styrol in alkoholischer Lösung etwa eine Minute beständig. Bei der Oxydation in saurer Lösung entsteht Acetophenon neben Valeriansäure.

Natrium und Alkohol erzeugen einen dünnflüssigen, cymolartig riechenden Kohlenwasserstoff, der gegen Permanganat beständig ist und Brom in der Kälte nicht entfärbt. Er siedet bei 223° (über Natrium). Spec. Gew. 0.8696 $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$.

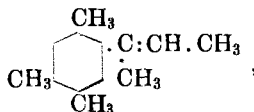
0.1592 g Sbst.: 0.523 g CO₂, 0.1682 g H₂O.

C₁₃H₂₀. Ber. C 88.9, H 11.3.

Gef. » 89.6, » 11.74.

Es ist ein *Dimetho(1¹, 1⁴)-pentylbenzol*, C₆H₅.CH(CH₃).CH₂.CH₂.CH(CH₃)₂, das der Anzahl der Kohlenstoffatome nach in die Reihe des *Heptylbenzole* gehört.

1.3.4-Trimethyl-6-Metho(6¹)-
propen(6¹)-yl-benzol,



entsteht, wie bereits mitgetheilt, in guter Ausbeute aus Acetopseudocumol. Es ist ein farbloses, fast geruchloses Oel, das Bromlösung sofort entfärbt, gegen Permanganat ist es ziemlich beständig. Sdp. 234—236° (i. D.) über Natrium. Spec. Gew. 0.8992 $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$.

0.1194 g Sbst.: 0.3960 g CO₂, 0.1196 g H₂O.

C₁₃H₁₈. Ber. C 89.66, H 10.34.

Gef. » 90.1, » 11.1.

Das Verhalten des *Acetomesitylens* gegen *Magnesiumjodäthyl* ist bereits kurz skizzirt worden. Das mit wasserfreiem Aether gewaschene Additionsproduct ergab:

0.1094 g Sbst.: 0.194 g CO₂, 0.0636 g H₂O. — 0.167 g Sbst.: 0.0861 g AgJ, 0.534 g P₂O₇Mg₃.

C₁₁H₁₄O + MgJC₂H₅ + (C₂H₅)₂O. Ber. C 49.0, H 6.9, J 30.5, Mg 5.8.

Gef. » 48.3, » 6.4, » 27.9, » 6.9.

Es wurde sorgfältig mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das sich abscheidende Oel ausgeäthert. Sdp. 118—120° bei 16 mm, 235—237° bei normalem Druck.

0.119 g Sbst.: 0.3556 g CO₂, 0.1000 g H₂O.

C₁₁H₁₄O (*Acetomesitylen*). Ber. C 81.7, H 9.33.

C₁₃H₂₀O (*tertiäres Carbinol*). Ber. » 81.2, » 10.4.

Gef. » 81.5, » 9.33

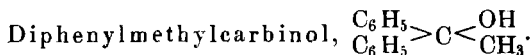
Wie die Daten zeigen, liess sich in diesem Falle analytisch keine Entscheidung treffen. Für das Acetomesitylen fehlen aber die sonst für Ketone charakteristischen Derivate. Es wurde daher auf eine Beobachtung von Klages und Lickroth¹⁾ zurückgegriffen, und das erhaltene Product mit syrupöser Phosphorsäure 2 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei es quantitativ in Essigsäure und Mesitylen zerlegt wurde. Damit war das Reactionsproduct als Acetomesitylen gekennzeichnet.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

437. August Klages: Synthese diarylirter Aethylene.

(Eingegangen am 10. Juli 1902).

Diarylirte Aethylene, C_nH_{2n-16} , entstehen aus den Chloriden der Carbinole, $C_6H_5 \begin{matrix} R' \\ \diagdown \\ R \\ \diagup \\ OH \end{matrix}$ ²⁾, durch Kochen mit Pyridin, oder aus den Carbinolen direct durch Erhitzen mit Magnesiumjodalkylen. Sie werden durch Natrium und Alkohol zu Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n-14} reducirt.



5 g Magnesium werden mit 30 g Jodmethyl und 50 ccm Aether in Lösung gebracht und 10 g Benzophenon, in 10 g wasserfreiem Benzol gelöst, hinzugefügt. Das Reactionsgemisch erstarrte nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Salzbrei. Derselbe wurde mit Eiswasser und etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt, der ätherische Auszug mit Wasser gewaschen und der Aether verdunstet. Das sich ausscheidende Diphenylmethylcarbinol erwies sich als nahezu rein. Es krystallisirt aus Aether in glasharten, glänzenden, derben Prismen vom Schmp. 81°, die leicht in Alkohol und Benzol, schwerer in Ligroin löslich sind.

0.155 g Subst.: 0.4842 g CO₂, 0.099 g H₂O.

C₁₄H₁₄O. Ber. C 84.85, H 7.07.

Gef. » 85.1, » 7.09.

0.2556 g Subst. in 20.7206 g Benzol: 0.3500.

Ber. M 188. Gef. M 176.2.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1549 [1899]. ²⁾ R' ist Aryl, R Alkyl.