

Sdp. 166—167° bei 28 mm Druck. Spec. Gewicht  $0.9824 \frac{23^{\circ}}{4^{\circ}}$

Es ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel von schwachem Geruch, das Bromlösung in der Kälte nicht entfärbt.

0.1266 g Subst.: 0.4270 g CO<sub>2</sub>, 0.0934 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 91.84, H 8.22.

Gef. » 91.9, » 8.2.

0.1375 g Subst. in 20.541 g Benzol: 0.178°. — 0.131 g Subst. in 20.541 g Benzol: 0.180°.

Ber. M 196. Gef. M 188, 188.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

#### 498. August Klages: Ueber das Phenylbutadiën.

(Eingegangen am 10. Juli 1902.)

Seit einiger Zeit bin ich damit beschäftigt, Benzolkohlenwasserstoffe mit zweifach ungesättigter Seitenkette aufzubauen. Bei dieser Gelegenheit habe ich auch das Phenylbutadiën, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH:CH<sub>2</sub>, und einige seiner Homologen und Analogen kennen gelernt, über die ich später im Zusammenhang zu berichten beabsichtigte. Die letzte Mittheilung Doebner's über »die Säuren der Sorbinsäurereihe«<sup>1)</sup> veranlasst mich aber heute schon Einiges vorweg zu nehmen. Doebner hat die Cinnamylacrylsäure der trocknen Destillation mit Baryumhydroxyd unterworfen und dabei eine Substanz erhalten (Sdp. 120—122° bei 10 mm Druck, Schmp. 22°), deren Analyse und Molekulargröße auf das Phenylbutadiën, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CH:CH<sub>2</sub>, stimmen. Liebermann und Riiber<sup>2)</sup> haben durch Destillation der Allocinnamylidenessigsäure im absolutem Vacuum ebenfalls Phenylbutadiën in geringer Menge erhalten, das sie als stark lichtbrechendes Oel beschrieben und welches sie in Gestalt eines Tetra-bromides vom Schmp. 142° zur Analyse brachten.

Ich kann die Angaben Liebermann's in Bezug auf die Eigenschaften des Phenylbutadiëns bestätigen. Das Doebner'sche Phenylbutadiën gehört wahrscheinlich einer anderen Körperklasse an, worauf auch der beobachtete hohe Siedepunkt hinweist.

Methylstyrylcarbinol (Buten(1<sup>1</sup>)-ylol(1<sup>3</sup>)-benzol),  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CH(OH).CH<sub>3</sub>.

5 g Magnesium wurden in 32 g Jodmethyl unter Zusatz von 50 g Aether gelöst und, unter guter Kühlung mit Eis, 26 g reiner Zimmt-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2129 [1902].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 2400 [1900].

aldehyd, gelöst in dem doppelten Volumen Aether, hinzugefügt. Der zunächst ausfallende gelbe Niederschlag geht bei energischem Schütteln vollkommen in Lösung; später scheiden sich fast farblose Krystallkrusten ab. Nach etwa 1 Stunde wurde das Reactionsproduct vorsichtig mit Eis zersetzt, und das sich abscheidende Oel ausgeäthert. Es siedet unter 21 mm Druck constant bei 144°. Spec. Gewicht 1.0134

$\frac{22^0}{4^0}$ . Ausbeute 18 g.

0.1599 g Sbst.: 0.4732 g CO<sub>2</sub>, 0.1169 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 81.0, H 8.1.  
Gef. » 80.7, » 8.1.

0.3635 g Sbst. in 20.669 g Benzol: 0.595<sup>0</sup>.  
Ber. M 148. Gef. M 147.

Methylstyrylcarbinol ist ein farbloses, viscoses Oel von eigenartigem Geruch.

Das *Phenylurethan des Carbinols* scheidet sich bei Zimmertemperatur krystallinisch ab, wenn man äquimolekulare Mengen des Carbinols und Phenylisocyanat einige Tage in Ligroönlösung stehen lässt. Der abgeschiedene Krystallkuchen wurde abgepresst, in heissem Benzol gelöst, die Benzollösung verdunstet, und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Farblose, verfilzte Nadeln, Schmp. 94—95°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether; schwerer löslich in Ligroin.

0.2237 g Sbst.: 10.4 ccm N (18°, 761 mm).  
C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 5.2. Gef. N 5.4.

Das *Chlorid des Methylstyrylcarbinols* (1<sup>3</sup>-Chlor-buten (1<sup>1</sup>)-ylbenzol), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CHCl.CH<sub>3</sub>, ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel, das sich beim Einleiten von Salzsäuregas in die auf 0° abgekühlte und mit Aether verdünnte Lösung des Carbinols bildet. Um die Einwirkung des Salzsäuregases zu vervollständigen, wurde der ätherischen Lösung noch etwas entwässertes Glaubersalz zugesetzt.

0.2384 g Sbt.: 0.173 g AgCl.  
C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>Cl. Ber. Cl 21.09. Gef. Cl 18.0.

Das Chlorid zersetzt sich beim Erwärmen unter Salzsäure-Abspaltung.

Phenylbutadiën, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CH:CH<sub>2</sub>,

entsteht in einer Ausbeute von 40 pCt. beim Kochen des rohen, aber sorgfältig getrockneten Chlorids mit der 5-fachen Menge Pyridin. Es ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel von charakteristischem Geruch und ausserordentlich starken Lichtbrechungsvermögen. Sdp. 94—96° bei 18 mm; bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck polymerisirt es sich zu hochsiedenden Producten. Mit Wasserdampf ist Phenylbutadiën flüchtig, die Dämpfe besitzen einen stehenden Ge-

ruch. Der Luft ausgesetzt, verharzt die Substanz zu einem farblosen Balsam.

0.1159 g Sbst.: 0.3906 g CO<sub>2</sub>, 0.0794 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>. Ber. C 92.3, H 7.61.

Gef. » 92.3, » 7.69.

0.789 g Sbst. in 17.167 g Benzol: 1.696°.

Ber. M 130. Gef. M 135.5.

Charakteristisch ist das *Tetrabromid des Phenylbutadiëns*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CHBr.CHBr.CHBr.CH<sub>2</sub>Br, das sich leicht in Schwefelkohlenstofflösung darstellen lässt. Es blieb beim Verdunsten des Lösungsmittels zurück und wurde aus Eisessig umkrystallisirt. Farblose, glänzende Blättchen, Schmp. 146°. Das Bromid, welches sehr beständig ist, eignet sich ausserordentlich zum Nachweis des Kohlenwasserstoffs.

0.1283 g Sbst.: 0.2135 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. Br 71.1. Gef. Br 70.8.

Beim Behandeln mit Natrium und Alkohol wird nur eine Doppelbindung reducirt. Es entsteht aus Phenylbutadiën wahrscheinlich das Buten(1<sup>2</sup>)-yl-benzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH:CH.CH<sub>3</sub>. Das Dibromid ist ein Oel.

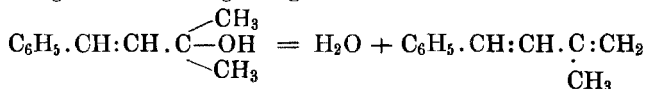
0.2694 g Sbst.: 0.3333 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 55.2. Gef. Br. 52.4.

1-Phenyl-3-Methyl-butadiën (1.3), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.C:CH<sub>2</sub>  
CH<sub>3</sub>

In einer gut abgekühlten Lösung von 5 g Magnesium in 32 g Jodmethyl und 50 g Aether wurde eine ätherische Lösung von 15 g *Benzylidenaceton* gefügt. Nach etwa 1/2-stündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch — eine klare weingelbe Lösung — mit Eiswasser und etwas Schwefelsäure zersetzt.

Statt des zu erwartenden tertiären Alkohols war durch Wasserabspaltung direct der zugehörige Kohlenwasserstoff:



entstanden.

*Phenylmethylbutadiën* gleicht dem Phenylbutadiën in Bezug auf seinen Geruch und das starke Lichtbrechungsvermögen. Es siedet constant bei 124° unter 32 mm Druck. Spec. Gewicht 0.9423  $\frac{23^\circ}{40^\circ}$ .

0.1076 g Sbst.: 0.3598 g CO<sub>2</sub>, 0.0832 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 91.17, H 8.33.

Gef. » 91.2, » 8.6.

1.0102 g Sbst. in 14.760 g Benzol: 2.385°

Ber. M 144. Gef. M 144.

Phenylmethylbutadiën liefert beim Behandeln mit Natrium und Alkohol glatt einen dünnflüssigen, intensiv cymolartig riechenden Kohlenwasserstoff, der unzersetzt über Natrium bei 205° siedet. Er zeigt die Natur einer ungesättigten Verbindung und ist, nach seinem Siedepunkte zu urtheilen, ein Dihydroproduct, wahrscheinlich ein *Amenylbenzol* der Formel  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{\cdot}{C} : CH_2$ .



Das Dibromid,  $C_{11}H_{14}Br_2$ , farblose, glänzende Blättchen, aus Eisessig, schmilzt bei 65—66°.

1-Phenyl-3-Methyl-pentadiën(1.3),  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot \overset{\cdot}{C} : CH \cdot CH_3$ ,  
 $CH_3$

entsteht aus Benzylidenaceton in guter Ausbeute, wenn man an Stelle des Jodmethyls Jodäthyl zur Einwirkung bringt. Es ist ein farbloses, lichtbrechendes Oel von angenehmem, terpineolartigem Geruch, der aber nur in grosser Verdünnung hervortritt. In concentrirtem Zustande riecht es mehr esterartig. Sdp. 132—133° (i. D.) bei 21 mm Druck. Spec. Gewicht  $0.9523 \frac{23^0}{4^0}$ . Es verharzt an der Luft.

0.1484 g Sbst.: 0.4932 g  $CO_2$ , 0.1236 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{14}$ . Ber. C 91.1, H 8.8.

Gef. » 90.6, » 9.25.

0.2159 g Sbst. in 19.654 g Benzol: 0.370°.

Ber. M 158. Gef. M 148.

Ich beabsichtige die Untersuchungen in umfassender Weise weiterzuführen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

#### 439. Erich Müller und O. Friedberger: Die Darstellung der freien Ueberjodsäure durch Elektrolyse.

[Aus dem elektrochem. Laboratorium d. K. S. Techn. Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 30. Juni 1902.)

Die rein chemischen Methoden<sup>1)</sup> zur Darstellung der Ueberjodsäure sind mehr oder weniger umständlich, und nachdem es dem Einen von uns gelungen war<sup>2)</sup>, jodsaure Salze durch Elektrolyse in überjodsaure überzuführen, wurden Versuche angestellt, auch die freie Jodsäure elektrolytisch zu freier Ueberjodsäure zu oxydiren, die aber seiner Zeit zu keinem Resultate führten.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 28, 514; Ann. d. Chem. 17, 254; Pogg. Ann. 138, 406 u. 410; diese Berichte 3, 4 [1870].

<sup>2)</sup> Z. f. Elektrochem. 7, 509.