

## 581. August Klages: Zur Kenntniss der Styrole.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. October 1902.)

**Weiteres über 1<sup>1</sup>-alkylirte Styrole und ihre Verwendung zur  
Synthese von Benzolen.**

(Bearbeitet von Heino Hahn.)

Den in meiner II. Mittheilung angeführten Bildungsweisen 1<sup>1</sup>-alkylirter Styrole<sup>1)</sup> lässt sich noch eine einfache anreihen. Es hat sich nämlich gezeigt, dass durch Einwirkung gasförmigen Ammoniaks auf die Jodalkylmagnesiumverbindungen der Ketone neue stickstoffhaltige Salze entstehen, die bei der Zersetzung mit verdünnten Säuren bisweilen ganz glatt in 1<sup>1</sup>-alkylirte Styrole und die anorganischen Bruchstücke zerfallen.

Die organischen Stickstoffmagnesiumsalze sind krystallinische, in Aether unlösliche Pulver, die an feuchter Luft langsam Ammoniak aushauchen. Sie sind weniger zersetzlich als die Jodalkylmagnesiumverbindungen der Ketone und, im Gegensatz zu diesen, frei von Krystalläther.

**Metho-(1<sup>1</sup>)-vinylbenzol,  $C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH_2$ .**

Die Doppelverbindung  $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 + J \cdot Mg \cdot CH_3) + (C_2H_5)_2O$ , die sich nach der Vorschrift von Klages<sup>2)</sup> darstellen lässt, absorbiert unter lebhafter Erwärmung trocknes Ammoniakgas. Dabei steigt die Temperatur leicht bis gegen 40° und höher. Das Salz wurde wiederholt zerrieben, damit es vollständig mit Ammoniakgas gesättigt wird. Dann wurde es mit wasserfreiem Aether ausgewaschen und im Vacuum über Chlorcalcium 24 Stunden aufbewahrt.

0.1248 g Sbst.: 11 ccm N (22°, 753 mm). — 0.3244 g Sbst.: 0.2351 g AgJ.

 $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3, J \cdot Mg \cdot CH_3) + 2NH_3$ . Ber. N 8.8, J 39.70.

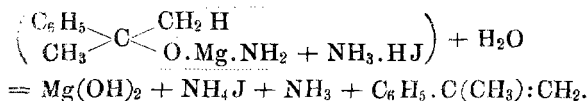
Gef. » 9.8, » 39.16.

Bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure lieferte das Salz Methovinylbenzol.

Für die Stickstoffmagnesiumverbindung konnte ein geeignetes Lösungsmittel bisher nicht gefunden werden. Es bleibt daher vorläufig unentschieden, ob in dem Salze eine Doppelverbindung, oder ein molekulares Gemisch von Jodammonium mit einer weniger stickstoffreichen Magnesiumverbindung vorliegt. In jedem Falle ist aber die Zersetzung des Magnesiumsalzes bemerkenswerth, da sie,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2633 [1902].<sup>2)</sup> loc. cit.

trotz der Anwesenheit grosser Mengen von Wasser, unter intramolekularer Wasserentnahme vor sich geht:



Zur Darstellung von Methovinylbenzol ist es nicht nöthig, das trockne Salz zu isoliren; sondern es genügt, das nach Grignard aus Acetophenon mit einem Ueberschuss<sup>1)</sup> von Jodmethylmagnesium dargestellte Reaktionsgemisch unter zeitweiliger Kühlung mit Ammoniak zu sättigen und es dann in der üblichen Weise durch Eis und verdünnte Säure zu zersetzen. Aus 12 g Acetophenon wurden so erhalten 10 g *Methovinylbenzol* vom Sdp. 61—62° bei 18 mm Druck; ein zweiter Versuch mit 8 g Acetophenon ergab 6 g des Kohlenwasserstoffs, Sdp. 161—163° bei gewöhnlichem Druck.

$$\left. \begin{array}{l} d_{40}^{240} = 0.9044 \\ n_{240} = 1.5311 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{C}_9\text{H}_{10}(\overline{14}). \text{ M.-R. } 40.3. \\ \text{Gef. } \quad \quad \quad \text{» } 39.8. \end{array}$$

Wie ich bereits kurz erwähnte<sup>2)</sup>, lässt sich das Methovinylbenzol sehr leicht durch Behandeln mit Natrium und Alkohol in Cumol (Isopropylbenzol) überführen. Das erhaltene Rohöl wurde mit Permanganatlösung geschüttelt und mit Dampf destillirt. Der Siedepunkt des *Cumols* lag bei 152—153°, genau 10° tiefer als der des Methovinylbenzols.

$$\left. \begin{array}{l} d_{40}^{200} = 0.8640 \\ n_{200} = 1.4932 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{C}_9\text{H}_{12}(\overline{13}). \text{ M.-R. } 40.24. \\ \text{Gef. } \quad \quad \quad \text{» } 40.50. \end{array}$$

#### Metho-(1<sup>1</sup>)-propen-(1<sup>1</sup>)-yl-benzol, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}.\text{CH}_3$ ,

ist von Klages<sup>3)</sup> durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Acetophenon mit 2 Mol.-Gew. Jodäthylmagnesium erhalten worden.

Arbeitet man in der Kälte, so entsteht auch hier zunächst ein tertiärer Alkohol, dessen Chlorid durch Kochen mit Pyridin in Methopropenylbenzol überführbar ist.

<sup>1)</sup> Ann. de l'Université de Lyon et Ann. d. Chim. et Phys. 1901. — Anmerkung: Vor Kurzem zeigte ich, dass durch Einwirkung von 2 Mol. Jodmethylmagnesium auf 1 Mol. Acetophenon acetophenonfreies Dimethylphenylcarbinol entsteht. Hr. E. Grignard war so freundlich, mich darauf aufmerksam zu machen, dass er bereits an der citirten Stelle, die mir entgangen war, die Verwendung eines Ueberschusses von Jodmethylmagnesium zur Synthese des Dimethylphenylcarbinols betont hätte. A. K.

<sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2641 [1902].

*Metho-(1<sup>1</sup>)-propylol-(1<sup>1</sup>)-benzol*,  $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C_2H_5$ , ist ein farbloses Oel von schwachem Geruch und der Consistenz des Glykols. Sdp.  $102^{\circ}$  bei 14 mm Druck.

$$\left. \begin{array}{l} d_{40}^{20} = 0.9845 \\ n_{20} = 1.5158 \end{array} \right\} \begin{array}{l} C_{10}H_{14}O. \text{ M.-R. } 46.36. \\ \text{Gef. } \quad \quad \quad \text{» } 45.94. \end{array}$$

0.124 g Sbst.: 0.3661 g  $CO_2$ , 0.1081 g  $H_2O$ .

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

Gef. » 80.5, » 9.6.

(1<sup>1</sup>)-Chloro-Metho-(1<sup>1</sup>)-propylbenzol,  $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(Cl) \cdot C_2H_5$ , bildet sich aus dem Carbinol durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure bei  $0^{\circ}$ . Es ist ein farbloses, cymolartig riechendes Oel, das schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam Salzsäure abspaltet. Einige Zeit ist es haltbar.

0.2108 g Sbst.: 0.1650 g AgCl.

$C_{10}H_{13}Cl$ . Ber. Cl 20.83. Gef. Cl 19.16.

56 g des Chlorids wurden mit 150 g wasserfreiem Pyridin drei Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Reactionsproduct wurde unter Zusatz von Aether mit 20-proc. Schwefelsäure und dann mit Wasser wiederholt ausgeschüttelt, der ätherische Auszug mit Pottasche getrocknet und nach dem Verdunsten des Aethers destillirt. Sdp.  $76-78^{\circ}$  unter 14 mm Druck.

$$d_{40}^{21.50} = 0.9033; \quad n_D = 1.280 \text{ bei } 21.5^{\circ}.$$

Die Darstellung des Chlorids und das Kochen mit Pyridin lassen sich ganz umgehen, wenn man das Reactionsproduct mit Ammoniak sättigt und es dann mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte zersetzt. Es entsteht bei dieser Reaction ausschliesslich Methopropenylbenzol, das mit den nach den beiden anderen Methoden gewonnenen Producten völlig identisch ist. Dies wurde noch besonders durch die Oxydation des Kohlenwasserstoffs zu Acetophenon erwiesen.

8 g Acetophenon, 2.4 g Magnesium und 12 g Jodäthyl wurden bei Gegenwart von Aether zur Reaction gebracht und in die Lösung ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde trocknes Ammoniak eingeleitet. Der abgeschiedene Salzbrei wurde mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Ausbeute 6.8 g *Methopropenylbenzol*. Sdp.  $188-191^{\circ}$  bei 760 mm Druck,  $81-82^{\circ}$  bei 17 mm Druck.

$$\left. \begin{array}{l} d_{40}^{220} = 0.909 \\ n_{20} = 1.5288 \end{array} \right\} \begin{array}{l} C_{10}H_{12}(C_4). \text{ M.-R. } 44.45. \\ \text{Gef. } \quad \quad \quad \text{» } 44.68. \end{array}$$

Methopropenylbenzol liefert bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol *secundäres Butylbenzol*, das zur vollständigen Reinigung mit verdünnter Permanganatlösung geschüttelt und mit Dampf übergetrieben wurde. Sdp. 173—174°.

$$\left. \begin{array}{l} d_{10}^{21} = 0.8634 \\ n_{21}^{10} = 1.4894 \end{array} \right\} \begin{array}{l} C_{10}H_{14} \left( \frac{1}{3} \right). \quad \text{M.-R. 44.84.} \\ \text{Gef.} \quad \quad \quad \text{»} \quad 44.8. \end{array}$$

**Metho-(1<sup>1</sup>)-buten-(1<sup>1</sup>)-yl-benzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C(CH<sub>3</sub>):CH.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.**

Der Kohlenwasserstoff konnte nach der Ammoniakmethode aus dem Magnesiumjodpropyl-Acetophenon nicht erhalten werden. Die Doppelverbindung, die sich als festes Salz beim Einleiten von Ammoniak ausscheidet, zerfällt bei der Zersetzung mit Wasser unter Rückbildung eines tertiären Alkohols. Dieser Alkohol ist das bereits von Klages<sup>1)</sup> beschriebene Metho-(1<sup>1</sup>)-butylol-(1<sup>1</sup>)-benzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C(CH<sub>3</sub>)(OH).C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>. Er wurde durch Behandeln mit Salzsäure und darauf folgendes Kochen mit Pyridin in *Methobutenylbenzol*<sup>1)</sup> übergeführt. Beobachteter Sdp. 86° bei 14 mm Druck.

$$\left. \begin{array}{l} d_{40}^{26.50} = 0.8950 \\ n_{26.50}^{10} = 1.5196 \end{array} \right\} \begin{array}{l} C_{11}H_{14} \left( \frac{1}{4} \right). \quad \text{M.-R. 49.05.} \\ \text{Gef.} \quad \quad \quad \text{»} \quad 49.5. \end{array}$$

Das *Dibromid*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C(CH<sub>3</sub>)(Br).CH(Br).C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ist ein mit Wasserdämpfen schwer flüchtiges, farbloses Oel von stechendem, pfefferartigem Geruch. Es wurde durch Schütteln des Styrols mit einem Ueberschuss von eiskaltem Bromwasser bereitet und mit etwas verdünnter, schwefliger Säure entfärbt. Das erhaltene rohe Dibromid (Br 57.7) konnte durch Behandeln mit Dampf gereinigt werden.

0.227 g Sbst.: 0.2876 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 52.28. Gef. Br 53.8.

Natrium und Alkohol reduciren Methobutenylbenzol zu *secundärem Amylbenzol*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. Das Rohöl wurde mit verdünnter Permanganatlösung bis zu bleibender Rothfärbung geschüttelt, dann mit Dampf destillirt. Amylbenzol geht als leicht flüchtiges Oel über, das nach dem Trocknen noch zwei Mal über Natrium rectificirt wurde. Es ist eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit vom Geruch des Edeltannenöls. Sdp. 191—193°.

$$\left. \begin{array}{l} d_{40}^{21} = 0.8594 \\ n_{21}^{10} = 1.4875 \end{array} \right\} \begin{array}{l} C_{11}H_{16} \left( \frac{1}{4} \right). \quad \text{M.-R. 49.45.} \\ \text{Gef.} \quad \quad \quad \text{»} \quad 49.56. \end{array}$$

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2644 [1902].

Die nachfolgende Tabelle enthält die Constanten der Styrole und Benzolkohlenwasserstoffe. Sie weist Regelmässigkeiten auf, deren Kenntniss für die Fortführung der Arbeiten von Wichtigkeit ist.

	Sdp.	d	n <sub>D</sub>	M.-R.	
				ber.	gef.
Methovinylbenzol, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .C(CH <sub>3</sub> ):CH <sub>2</sub>	161—163 <sup>0</sup>	$d_{40}^{24} = 0.9044$	1.5311	39.8	40.3
Isopropylbenzol, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH(CH <sub>3</sub> ).CH <sub>3</sub>	151—153 <sup>0</sup>	$d_{40}^{20} = 0.864$	1.4932	40.24	40.5
Methopropenylbenzol, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .C(CH <sub>3</sub> ):CH.CH <sub>3</sub>	191—193 <sup>0</sup>	$d_{40}^{22} = 0.909$	1.5288	44.45	44.68
Sec. Butylbenzol, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH(CH <sub>3</sub> ).C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	173—174 <sup>0</sup>	$d_{40}^{21} = 0.8634$	1.4894	44.84	44.81
Methobutenylbenzol, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .C(CH <sub>3</sub> ):CH.C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	199—200 <sup>0</sup>	$d_{40}^{26.5} = 0.895$	1.5196	49.05	49.5
Sec. Amylbenzol, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH(CH <sub>3</sub> ).C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	191—193 <sup>0</sup>	$d_{40}^{21} = 0.8594$	1.4875	49.45	49.56

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

## 582. J. W. Brühl: Neuere Versuche mit Camphocarbonsäure<sup>1)</sup>.

[I. Mittheilung.]

(Eingeg. am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Inhalt: Reinigung der Camphocarbonsäure. Farbreactionen der Camphocarbonsäure und ihrer Ester mit Eisenchlorid. Verhalten der Camphocarbonsäureester gegen Alkalien und gegen Indicatoren. Spectrometrisches Verhalten der Camphocarbonsäureester. Einwirkung von Natrium auf Camphocarbonsäure in schlecht dissociirenden Medien. Physiologische Eigenschaften der Camphocarbonsäure und ihrer Ester.

### Reinigung der Camphocarbonsäure.

Wenn Camphocarbonsäure längere Zeit aufbewahrt wird, so färbt sie sich allmählich intensiv gelb und riecht nach Campher. Diese Zersetzung findet auch im Dunkeln statt, viel rascher jedoch am Lichte und um so schneller, je unreiner die Säure ist. Auch das völlig reine, bei 127—128<sup>0</sup> schmelzende Präparat verfällt, wenn auch nur sehr langsam, einer solchen Veränderung. Da der gelbe Farbstoff

<sup>1)</sup> Frühere Untersuchungen: Diese Berichte 24, 3382, 3708 [1891]; 26, 290 [1893].