

149. Franz Kunckell und Wilhelm Dettmar:  
Ueber das Propenylbenzol und Propenyl-*p*-Xylol.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 26. Februar 1903.)

Das Propenylbenzol ist schon lange Zeit bekannt und auf verschiedene Weise erhalten worden. Der Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffes wird von den Forschern verschieden angegeben. So soll nach Tiemann<sup>1)</sup> das Propenylbenzol um 165° und nach Perkin<sup>2)</sup> bei 174—175° sieden. Ebenfalls variiren die Angaben über das specifische Gewicht. Perkin giebt diesem Kohlenwasserstoff das spec. Gew. 0.918 bei 15°, Wagner 0.9177 bei 0°, Radziszewski 0.924 bei 16° und Klages<sup>3)</sup> 0.9338 bei 14°. Diese Differenzen, sowohl des Siedepunktes als auch des spec.-Gew. werden jedenfalls daher rühren, dass den genannten HHrn. nur wenig der Substanz zur eingehenderen und genaueren Untersuchung zur Verfügung stand. Wenngleich sich nach den Angaben das Propenylbenzol leicht polymerisirt, so ist es uns doch mit einer grösseren Menge gelungen, den Siedepunkt und das spec. Gew. genauer zu bestimmen. Zunächst wollen wir kurz die von uns gefundene, einfache Darstellungsweise dieser Kohlenwasserstoffe beschreiben.

Durch Einwirkung von  $\alpha$ -Brompropionylbromid auf Benzol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff erhielten wir das schon bekannte Brompropiophenon als gelbliches, unter 10 mm Druck bei 125—130° siedendes Oel. Dieses Keton erhitzen wir 10 Stunden mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf 110° im Oelbade. Auf diese Weise wurde der Carbonylsauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt. Das reine  $\alpha$ -Dichlor- $\beta$ -brom-propyl-Benzol haben wir nicht isolirt. Das Einwirkungsproduct wurde in Wasser gegossen, durchgeschüttelt und schliesslich mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet, dann der Aether verdampft und der Rückstand im Vacuum destillirt. Unter heftigem Aufschäumen entwich Salzsäure, und bei 11 mm Druck und 135—140° ging ein schwach gelb gefärbtes Oel über. Zur vollkommenen Abspaltung des einen Moleküls Salzsäure muss man entweder sehr langsam destilliren, oder die Destillation zweimal wiederholen.

0.3668 g Sbst.: 0.5333 g AgBr + AgCl.

$C_9H_8BrCl$ . Ber. Br + Cl 49.9. Gef. Br + Cl 50.62.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 672 [1878].

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 59, 1010.    <sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 621 [1903].

Es war der Analyse nach ein  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -brom-propenyl-Benzol,  $C_6H_5.CCl:CB_r.CH_3$ , entstanden. Diese Verbindung hätte, da sie ein in der Seitenkette methylieres Chlorbromstyrol ist, gleich den Dihalogenstyrolen reagieren müssen. Während der Erstere von uns im Verein mit Gotsch<sup>1)</sup> und Koritzky<sup>2)</sup> durch die Einwirkung von Dichlorstyrolen auf mit Aether übergossenes Natrium leicht unter Austritt der beiden Halogenatome die entsprechenden Acetylene erhielt, war es uns bisher nicht möglich, auf diese Weise ein Acetylen zu bekommen, sondern es entstand das Propenylbenzol in reicher Ausbeute nach folgender Vorschrift.

10 g des Chlor-brom-propenyl-Benzols,  $C_6H_5.CCl:CB_r.CH_3$  wurden mit ungefähr 100 ccm Aether verdünnt, und in diese Lösung wurden 10 g Natriumdraht gegeben. Nach kurzer Zeit trat Reaction ein, und die Lösung färbte sich gelb bis gelbroth. Nachdem das Reaktionsgemisch ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflusskühler gestanden hatte, wurde es noch 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Alsdann wurde die gelbrothe aetherische Lösung abfiltrirt, mit Wasser tüchtig durchgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende gelbe Oel wurde zuerst im Vacuum destillirt. Bei  $65 - 67^\circ$  und 10 mm Druck ging das Propenylbenzol<sup>3)</sup> als wasserhelle Substanz über. Wir erhielten so 4 g der Verbindung. Bei der Destillation ohne verminderten Druck gingen einige Tropfen zwischen  $165 - 166^\circ$  über, dann die Hauptmenge zwischen  $167 - 170^\circ$ . Die ersten Tropfen waren trübe, wie dieses auch Klages schon angiebt. Wir wiederholten die Destillation dreimal und fingen endlich zwischen  $167^\circ$  und  $170^\circ$  ungefähr 3 g wasserheller Substanz auf. Dieses Destillat hat das spec. Gew. 0.908 bei  $15^\circ$  und besteht aus reinem Propenylbenzol, wie die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmungen beweisen.

0.1257 g Sbst.: 0.4216 g  $CO_2$ , 0.1012 g  $H_2O$ .

$C_9H_{10}$ . Ber. C 91.5, H 8.5.

Gef. » 91.4, » 8.9.

Molekulargewichtsbestimmung: I. 0.2232 g Sbst., in 18.5 g Benzol gelöst, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von  $0.528^\circ$ .

II. 0.2766 g Sbst. in 18.5 g Benzol =  $0.663^\circ$  Erndg.

$C_9H_{10}$ . Ber. 118. Mol.-Gew. Gef. I. 114. II. 113.

Nach diesen Bestimmungen ist es ausgeschlossen, dass durch die wiederholte Destillation eine Polymerisation vor sich gegangen ist. Erwähnen müssen wir noch, dass der Aether, der bei dieser Darstellung verwendet wurde, als wasserfrei bezogen war, aber jedenfalls alkoholhaltig war, denn als wir vollkommen reinen Aether der Firma E. de Haën (über Natrium destillirt) als Verdünnungsmittel

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2656 [1900].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 3261 [1900].

<sup>3)</sup> Klages fand bei 15 mm Druck den Sdp.  $72 - 74^\circ$ .

nahmen, erhielten wir nur eine geringe Ausbeute an Propenylbenzol. Man muss, um mit diesem Aether dieselbe Reaction zu erzielen, 1–2 g Alkohol zufügen.

Das Propenyl-*p*-Xylol,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.CH:CH.CH}_3$ , erhielten wir ebenfalls leicht und in guter Ausbeute. Zuerst stellten wir das *p*-Dimethyl-Brompropiophenon,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.CO.CHBr.CH}_3$ , her und aus diesem durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid nach öfterem Destilliren des Reaktionsgemisches das  $\alpha$  Chlor- $\beta$ -brom-propenyl-*p*-Xylol,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.CCl:CBr.CH}_3$ . Letztgenannte Substanz siedet unter 18 mm Druck bei 137–143°, unter gewöhnlichem Druck zwischen 258–261°, bildet ein gelbliches; etwas nach Apfelsinen riechendes Oel und hat das spec. Gewicht 1.199 bei 20°. Behandelt man diese Chlorbromverbindung mit metallischem Natrium und wenig Alkohol enthaltendem Aether auf oben angegebene Weise, so erhält man das Propenyl-*p*-Xylol in reicher Ausbeute. Es siedet unter 8 mm Druck bei 84–88°, sonst bei 219–223° und hat das spec. Gewicht 0.9259 bei 22°.

0.1277 g Sbst.: 0.4243 g CO<sub>2</sub>, 0.1097 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 90.4, H 9.6.

Gef. » 90.6, » 9.5.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.0999 g Sbst., in 13.2 g Benzol gelöst, ergaben eine Erniedrigung von 0.277°.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>. Ber. 146. Gef. 137.

Die beiden angeführten, ungesättigten Kohlenwasserstoffe addiren leicht zwei Bromatome. So erhielten wir aus dem Propenylbenzol das bei 66–67° schmelzende, schon bekannte Dibromid. Das Propenyl-*p*-Xylol bildet ein flüssiges Dibromid. Dieses Dibromid siedet unter 17 mm Druck bei 163–166°, bildet ein dickes, gelbliches Oel und hat das spec. Gewicht 1.457 bei 16°.

0.2591 g Sbst.: 0.3155 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 52.2. Gef. Br 51.8.

Weiter haben wir die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -Brom Propenylbenzol in Arbeit genommen. Alkoholische Kalilauge entzieht dieser Substanz ein Molekül Bromwasserstoffsäure wahrscheinlich unter Bildung eines Chlorallenderivates:



Mit der eingehenden Untersuchung der Propenylbenzolhomologen sind wir beschäftigt. Durch Reduction des Propenylbenzols in Alkohol mit metallischem Natrium erhielten wir, wie es auch Klages<sup>1)</sup> gelungen ist, das *n*-Propylbenzol.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 622 [1903].