

In Wasser ist es leicht löslich und trübt sich dabei nicht. Es ist luftbeständig und verliert über Schwefelsäure kein Wasser.

0.5275 g Sbst.: 0.1248 g  $Mg_2As_2O_7$ . — 0.7091 g Sbst.: 0.2172 g Se. — 0.7091 g Sbst.: 0.3383 g  $K_2SO_4$ .

$As_2O_5$ , 5  $SeO_3$ , 3.5  $K_2O$ , 5.5  $H_2O$ .

Ber.  $As_2O_5$  17.77,  $SeO_3$  49.09,  $K_2O$  25.49,  $H_2O$  7.65.

Gef. » 17.51, » 49.23, » 25.80, » —

### 261. C. N. Riiber: Die Addition von Brom an Phenylbutadiën.

(Eingegangen am 27. April 1903.)

Das Phenylbutadiën wurde vor einigen Jahren von C. Liebermann und mir aus Allocinnamylidenessigsäure<sup>1)</sup>, später aus Cinnamylidenmalonsäure dargestellt<sup>2)</sup>. Derselbe Kohlenwasserstoff ist von A. Klages<sup>3)</sup> auch aus dem Styrylchloräthan erhalten worden. Auf Veranlassung und mit freundlicher Zustimmung des Hrn. Prof. Liebermann habe ich diesen reactionsfähigen Kohlenwasserstoff näher untersucht und werde in den folgenden Zeilen zunächst über die Bromaddition berichten.

Das zu den Versuchen erforderliche Phenylbutadiën wurde durch Verschmelzen der Cinnamylidenmalonsäure gewonnen, im Wesentlichen in derselben Weise, wie l. c. beschrieben ist. Es vereinigt sich momentan mit Brom zu einem Dibromid und sehr langsam mit weiteren zwei Atomen Brom zu einem Tetrabromid.

Phenylbutadiën-dibromid,  $C_6H_5.CHBr.CH:CH.CH_2Br$ , wurde in der Weise dargestellt, dass in eine abgekühlte Lösung von 1 Volumen Kohlenwasserstoff in 10 Volumen reinem, trockenem Chloroform so lange ein Gemisch von 1 Volumen trockenem Brom in 4 Volumen Chloroform eingetropt wurde, bis die braune Farbe eben bestehen blieb. Das Chloroform wurde unter schwachem Erwärmen mittels eines Stromes trockner Luft vertrieben und der krystallinische Rückstand aus niedrig siedendem Ligroïn umkrystallisirt. Aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff krystallisirt das Dibromid in grossen, schön ausgebildeten, schwach gelblichen Pyramiden. Schmp.  $94^0$ .

0.1847 g Sbst.: 0.2778 g  $CO_2$ , 0.0589 g  $H_2O$ . — 0.1795 g Sbst.: 0.2336 g AgBr.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2401 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2696 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 2649 [1902].

$C_{10}H_{10}Br_2$ . Ber. C 41.38, H 3.48, Br 55.14.

Gef. » 41.02, » 3.57, » 55.38.

Das Dibromid ist in Ligroin schwer löslich und in den übrigen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Es reagiert leicht mit Silberacetat, Silberoxyd, Kalilauge, Ammoniak, Anilin etc. und wird schon in der Kälte von Wasser allmählich verseift. Aus einer Eisessig-Lösung regeneriert Zinkstaub Phenylbutadiën.

Seine Constitution wurde durch Austausch der Bromatome gegen Methyl und Spaltung des gebildeten Kohlenwasserstoffs bewiesen.

Dimethylbutenylbenzol,  $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . 10 g Phenylbutadiëndibromid, in 35 ccm absolutem Aether gelöst, werden unter Kühlung einem Gemisch von 10 g Zinkmethyl in 20 ccm Aether zugesetzt und im Schiessrohr  $\frac{1}{4}$  Stunde auf  $100^\circ$  erhitzt. Die Flüssigkeit wird mit weiteren Mengen Aether verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser ausgeschüttelt, alsdann getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Zwischen  $80-90^\circ$  gehen bei 8 mm Druck ca. 4 g Kohlenwasserstoff über, welcher durch wiederholtes Fractioniren leicht gereinigt wird. Sdp.  $84^\circ$  bei 10 mm Druck.

0.1812 g Sbst.: 0.5940 g  $CO_2$ , 0.1626 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{16}$ . Ber. C 89.91, H 10.09.

Gef. » 89.40, » 10.06.

0.495 g Sbst.: in 5.381 g Aceton gaben  $0.937^\circ$  Siedepunkterhöhung.

$C_{12}H_{16}$ . Ber. 160. Gef. 164.

Dieser Kohlenwasserstoff bildet ein angenehm obstartig riechendes leichtflüssiges Oel, löslich in den gewöhnlichen organischen Solventien. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wurden Hydratropasäure, nebst Atrolactinsäure und Propionsäure isolirt, wodurch die oben angegebene Formel bewiesen ist. Die Oxydation wurde in folgender Weise ausgeführt. 7 g Kohlenwasserstoff in 140 g reinem Aceton gelöst, wurden ca. 4 Stunden bei  $37^\circ$  mit 23 g sehr fein gepulvertem Kaliumpermanganat geschüttelt. Das ausgeschiedene tiefbraune Pulver wurde abfiltrirt und mit Aceton ausgewaschen. Aus dem Filtrat wurden ungefähr 4.5 g indifferente Substanzen gewonnen. Das genannte Pulver wurde mit sodahaltigem Wasser auf dem Wasserbade ausgezogen, die Flüssigkeit eingeengt, mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde die Hauptmenge der gebildeten Propionsäure aus dem Säuregemisch von sehr concentrirter Kalilauge im Vacuumexsiccator absorbirt (0.8 g), während aus der zurückgebliebenen Säure, welche hauptsächlich aus Hydratropasäure bestand, diese durch fractionirte Destillation isolirt wurde (ca. 2.5 g). Sie wurde durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung in Atrolactin-

säure übergeführt. Die so gewonnene Atrolactinsäure,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ , aus Lignoïn auskrystallisirt, schmolz bei  $94^\circ$ .

0.1249 g Sbst.: 0.2970 g  $\text{CO}_2$ , 0.0699 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Ber. C 65.02, H 6.08.  
 Gef. » 64.85, » 6.27.

Aus Wasser krystallisirte sie in wasserhellen Nadeln, welche bei  $91^\circ$  schmolzen. Ihre Identität mit Atrolactinsäure wurde auch durch Ueberführen in  $\alpha$ -Bromhydratropasäure mittels Bromwasserstoff bewiesen. Wird die Oxydation des Kohlenwasserstoffs bei  $45^\circ$  ausgeführt, so bilden sich direct beträchtliche Mengen Atrolactinsäure. In der Siedehitze ( $57^\circ$ ) dagegen entsteht fast nur Benzoësäure. Die erhaltene Propionsäure wurde als das charakteristische, basische Bleisalz identificirt und als Silbersalz analysirt.

0.0820 g Sbst.: 0.0488 g Ag.  
 $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_7\text{Ag}$ . Ber. Ag 59.64. Gef. Ag 59.51.

In ähnlicher Weise erhält man mit Zinkäthyl das Diäthylbutenylbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ , welches unter 8 mm Druck bei  $104^\circ$  siedet.

0.1402 g Sbst.: 0.4596 g  $\text{CO}_2$ , 0.1337 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$ . Ber. C 89.27, H 10.73.  
 Gef. » 89.40, » 10.69.

Es ist der entsprechenden Methylverbindung sehr ähnlich und lässt sich von Kaliumpermanganat in Acetonlösung in Buttersäure und  $\alpha$ -Phenylbuttersäure spalten.

Wenn man bei der Darstellung des Phenylbutadiëndibromids die Mutterlauge im Paraffinexsiccator verdunsten lässt, bleiben, neben etwas Dibromid, zwei Tetrabromide zurück. Die eine, in überwiegenden Mengen vorhandene Verbindung ist das zuerst von Liebermann und mir, später von Klages (l. c.) beschriebene Tetrabromid, welches, mehrmals aus Chloroform umkrystallisirt, bei  $151^\circ$  schmilzt, in Lignoïn sehr schwer löslich ist und sich daraus in sehr kleinen Nadelbündeln abscheidet.

0.1804 g Sbst.: 0.1757 g  $\text{CO}_2$ , 0.0372 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1581 g Sbst.: 0.2642 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_4$ . Ber. C 26.67, H 2.24, Br 71.08.  
 Gef. » 26.57, » 2.31, » 71.11.

Das zweite Tetrabromid, welches in verhältnissmässig sehr geringen Mengen entsteht, schmilzt schon bei  $76^\circ$ , ist in Lignoïn weit leichter löslich und krystallisirt daraus in grossen, wasserhellen Nadeln.

0.1821 g Sbst.: 0.1773 g  $\text{CO}_2$ , 0.0375 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1659 g Sbst.: 0.2763 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_4$ . Ber. C 26.67, H 2.24, Br 71.08.  
 Gef. » 26.55, » 2.31, » 70.88.

Die geringen Mengen dieses Körpers sind bisher einer weiteren Untersuchung hinderlich gewesen. Es entstand neben dem anderen Tetrabromid auch aus einem Phenylbutadienpräparat, welches durch Ausfrieren dreimal gereinigt wurde.

Universitätslaboratorium Christiania.

## 262. Fr. Fichter und Ernst Grether: Ein neuer Benzolringschluss.

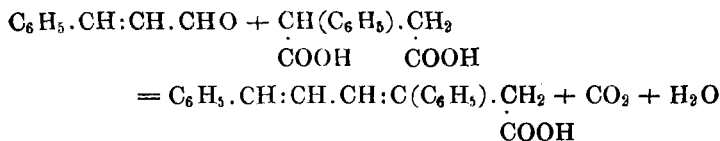
(Eingeg. am 18. April 1903; mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. F. W. Hinrichsen.)

Zum Zweck der Gewinnung von ungesättigten Säuren mit Fernstellung der doppelten Bindung<sup>1)</sup> condensirten wir Zimmtaldehyd mit Phenylbernsteinsäure, indem äquimolekulare Mengen des Aldehyds und trocknen phenylbernsteinsäuren Natriums bei Gegenwart von 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid im Paraffinbade auf ca. 130° erhitzt wurden. Unter Schäumen entweichen reichliche Mengen von Kohlendioxyd: der Kolbeninhalt bräunt sich, und nach etwa 15 Stunden ist die Reaction beendet. Die Reaktionsmasse wird mit Wasser aufgenommen und durch einen Dampfstrom vom überschüssigen Zimmtaldehyd befreit: es hinterbleibt ein Harzkuchen, dem mit Hilfe von Natriumcarbonat kleine Mengen einer Säure entzogen werden können.

Diese Säure krystallisirt aus Benzol-Petroläther in schwach gelblich gefärbten, glänzenden Krystallnadelchen vom Schmp. 190°.

$$\begin{array}{l} \text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2. \text{ Ber. C } 81.78, \quad \text{H } 6.10, \\ \text{Gef. } \text{ » } 82.17, 82.09, \text{ » } 5.95, 5.89. \end{array}$$

Die Säure ist entstanden nach dem Schema:



und ist demgemäss zu bezeichnen als  $\alpha, \delta$ -Di-Phenyl- $\alpha, \gamma$ -pentadien- $s$ -carbonsäure; die Condensation zwischen Zimmtaldehyd und Phenylbernsteinsäure ist in ganz analoger Art verlaufen wie diejenige zwischen Benzaldehyd und Phenylglutarsäure<sup>2)</sup>.

Aus Toluol krystallisirt die  $\alpha, \delta$ -Di-Phenyl- $\alpha, \gamma$ -pentadien- $\epsilon$ -carbonsäure unter nicht genau festgestellten Bedingungen mit Krystalltoluol in grossen,

<sup>1)</sup> Vergl. Fichter und Hirsch, diese Berichte 34, 2188 [1901].

<sup>2)</sup> Fichter und Merckens, diese Berichte 34, 4174 [1901].