

setzt und die Benzollösung, die Chinolin und Aethyltetrahydrochinolin enthält, mit benzolischer Pikrinsäure gefällt. Sofort fällt das Chinolinpikrat aus, und am anderen Tage haben sich sehr grosse dunkelgelbe Krystalle des *N*-Aethyltetrahydrochinolinpikrates aus dem Filtrat ausgeschieden. Es zeigt durchaus dem Methylhomologen ähnliches Verhalten gegenüber den Solventien, und sein Schmelzpunkt liegt bei 117—118°.

0.2098 g Sbst.: 28.3 ccm N (24°, 736 mm).

$C_{17}H_{18}N_4O_7$. Ber. N 14.4. Gef. N 14.6.

Wir haben aus dem Chinolinjodmethylat durch Reduction mit Zinn und Salzsäure das bekannte *N*-Aethyltetrahydrochinolin bereitet und gefunden, dass dessen Pikrat mit dem oben erhaltenen identisch ist (Schmp. 117—118°).

Damit ist es festgestellt, dass die Zersetzung der aus dem Chinolinjodäthylat entstehenden Carbinolbase unter dem Einflusse der Natronlauge zu *N*-Aethyltetrahydrochinolin und *N*-Aethylchinolon, das leicht im Destillate nachzuweisen ist, geführt hat.

Untersuchung eines technischen Kairolins.

Ein mir in freundlicher Weise zur Verfügung gestelltes technisches Kairolin siedete bei 242—245°. Durch benzolische Pikrinsäure liess sich zuerst Chinolinpikrat ausfällen, während die Hauptmenge das beschriebene Kairolinpikrat vom Schmp. 144° lieferte.

Genf, Universitätslaboratorium.

445. August Klages: Ueber das Propenylbenzol. Erwiderung an Hrn. Kunkell.

(Eingegangen am 14. Juli 1903.)

Franz Kunkell¹⁾ hat neulich Propenylbenzol aus α -Chlor- β -brom-propenylbenzol durch Reduction mit Natrium und Alkohol in Aetherverdünnung gewonnen. Er giebt das spezifische Gewicht des erhaltenen Kohlenwasserstoffs zu 0.908 bei 15° an und erklärt die Differenzen mit den Angaben von Perkin²⁾, Tiemann³⁾, Radziszewsky und A. Klages⁴⁾ damit, dass den genannten Herren jedenfalls nur wenig der Substanz »zur eingehenderen und genaueren Untersuchung zur Verfügung stand«. Diese Ansicht ist, soweit sie sich auf

¹⁾ Diese Berichte 36, 771 [1903].

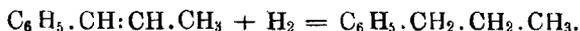
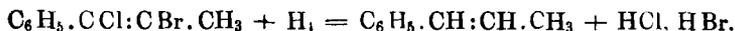
²⁾ Journ. Chem. Soc. 59, 1010.

³⁾ Diese Berichte 11, 672 [1878].

⁴⁾ Diese Berichte 36, 621 [1903].

meine Person bezieht, nicht zutreffend. Ich habe wiederholt grössere Mengen, 10—15 g Propenylbenzol, nach dem von mir angegebenen, sehr einfachen Verfahren aus 1¹-Chloro-propylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH(Cl) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, dargestellt und bereits ein Jahr vor Kunkell in meiner ersten Mittheilung »Zur Kenntniss der Styrole« (diese Berichte 35, 2252 [1902]) das spec. Gewicht ebenfalls zu $0.9083 \begin{smallmatrix} 19^0 \\ 4^0 \end{smallmatrix}$ angegeben, was Kunkell übersehen hat.

Den Siedepunkt giebt Kunkell zu 167—170° an und sagt, dass der Kohlenwasserstoff unzersetzt und ohne sich zu polymerisiren siede. Ich habe daher das Propenylbenzol aus 1¹-Chloropropylbenzol nochmals in grösserer Menge dargestellt, und zwar nach meiner I. Mittheilung durch Kochen mit Pyridin und nach meiner II. Mittheilung durch Erhitzen mit Pyridin unter Druck auf 125°. Beide Kohlenwasserstoffe waren identisch. Sie zeigen aber durchweg ein höheres, specifisches Gewicht und einen um etwa 8—9° höheren Siedepunkt als das von Kunkell dargestellte Propenylbenzol. Wurde das Propenylbenzol vorher im Vacuum über Natrium destillirt, so zeigt es beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck nicht die von Klages und von Kunkell beschriebene Erscheinung der Trübung, sondern es siedet vom ersten bis letzten Tropfen als wasserhelle Flüssigkeit über (Grund, anhaftende Feuchtigkeit). Bei längerem Kochen unter Rückfluss ändert es weder seinen Siedepunkt, noch sein specifisches Gewicht. Alkoholische Permanganatlösung wird sofort unter Abscheidung von Braunstein oxydirt, mit Brom vereinigt es sich unter Zischen zum Dibromid vom Schmp. 67°. In Schwefelkohlenstofflösung lässt es sich mit Brom nicht scharf titriren, da der Umschlag anfangs schnell, später langsam und undeutlich etwa nach $\frac{1}{2}$ —1 Minute eintritt. Behandelt man das Propenylbenzol nach der Methode Kunkell's mit Natrium und Alkohol in ätherischer Lösung, so sinkt der Siedepunkt, das specifische Gewicht und der Brechungsexponent und nähert sich den von Klages für *n*-Propylbenzol ermittelten Werthen.



Ein so dargestelltes Product ist dem von Kunkell beschriebenen Propenylbenzol äusserst ähnlich. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass nach der Methode Kunkell's ein Kohlenwasserstoff entsteht, der geringe Mengen von *n*-Propylbenzol enthält, was sich natürlich durch die ausgeführte Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung nicht nachweisen lässt:

Propenylbenzol aus 1'-Chloro- Desgl., aber durch Kochen mit
propenylbenzol und Pyridin unter Pyridin unter Rückfluss.
Druck bei 125°.

I. Sdp. 176—178° (i. D.) bei 754 mm Sdp. 177° (i. D.) bei 756 mm

d_{40}^{00} 0.9253.

d_{40}^{20} 0.9178, n_D 1.5469.

d_{40}^{120} 0.9181, n_D 1.5497.

Nach einstündigem Sieden: 178°

d_{40}^{130} 0.9151.

d_{40}^{260} 0.9083.

II. Sdp. 177° (i. D.) bei 756 mm

Nach dreistündigem Sieden: 178°

d_{40}^{200} 0.9141, n_D 1.5492.

d_{40}^{260} 0.9078.

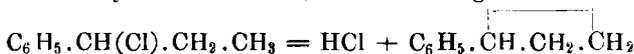
0.1338 g Sbst.: 0.4475 g CO₂, 0.1008 g H₂O. — 0.2351 g Sbst.: 55.2 g Benzol, 0.101° Erhöhung. — 0.4493 g Sbst.: 55.2 g Benzol, 0.187° Erhöhung.

C₉H₁₀. Ber. C 91.5, H 8.5, M.-G. 118,

Gef. » 91.2, » 8.4, » 112, 116.

5 g Propenylbenzol (d_{40}^{120} 0.9181, n_D 1.5497) wurden nach Kunkell mit 50 ccm absolutem Aether, 5 g Natrium und 1 g Alkohol 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Ausbeute 4 g, Sdp. 68° bei 13 mm Druck, 169—170° bei 748 mm, d_{40}^{120} 0.905, n_D 1.5389. Der Kohlenwasserstoff enthält etwa 15 pCt. Propylbenzol (schätzungsweise aus der Differenz der spezifischen Gewichte und der Exponenten).

Das nach der Pyridinmethode aus Chloro-propenylbenzol dargestellte Propenylbenzol, dessen Eigenschaften übrigens mit den von Perkin angegebenen (d_{15}^{0} 0.918, Sdp. 174—175°) gut übereinstimmen, ist, soweit sich das aus Analyse und Molekular-Gewichtsbestimmung feststellen lässt, zweifellos rein. Wenn trotzdem Differenzen mit dem von Kunkell erhaltenen »reinem Propenylbenzol« bestehen, so müsste das Propenylbenzol wechselnde Mengen eines ihm isomeren, sehr ähnlichen Kohlenwasserstoffes enthalten, der ein höheres, spezifisches Gewicht und einen höheren Siedepunkt hätte. Als solcher käme das Phenyltrimethylen in Betracht, dessen Bildung nach der Gleichung



verständlich wäre.

Phenyltrimethylen ist nicht bekannt. Eduard Buchner¹⁾, der es aus der Phenyltrimethylen-dicarbonensäure darstellen wollte, erhielt aus dieser Säure unter Ringsprengung Phenylisocrotonsäure, C₆H₅.CH:CH.CH₂.COOH, ein Derivat des Propylens.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1148 [1892].