

völlig beipflichte — dass sich die Diazoniumsalze in saurer Lösung durch Wasser als solche zersetzen, ohne dass, wie ich früher annahm, in dieser sauren Lösung vorher ein spontan sich zersetzendes Syndiazohydrat entsteht. Allein mit der »Syndiazohypothese«, die auf der Existenz und dem Verhalten der in alkalischer Lösung gebildeten normalen Diazotate, Diazosulfonate und Diazocyanide basirt ist, hat der Zerfall der Diazoniumsalze nicht das geringste zu thun. Nach Hrn. Euler (l. c., S. 300) soll es allerdings auch mit meiner Auffassung nicht recht vereinbar sein, dass einerseits Syndiazohydrate und Syndiazohaloide äusserst unbeständig und nur indirect nachweisbar sind, andererseits Syndiazocyanide viel stabiler und im freien Zustand isolirbar sind; denn nach Euler's Ansicht sollten sich die normalen Diazocyanide, gerade weil in ihnen die Synform viel begünstigter sei als in den Diazohaloiden, umgekehrt viel rascher zersetzen. Hierbei ist aber der gewaltige chemische Unterschied zwischen Cyan und Halogen ausser Acht gelassen worden. Bekanntlich haftet das Cyan am Stickstoff sehr fest, das Halogen äusserst locker, wie denn Cyanamid  $H_2N.CN$  sehr beständig, dagegen die analoge Halogenverbindung  $H_2N.Cl$  wegen ihrer Unbeständigkeit garnicht isolirbar und jedenfalls wie alle Chlorstickstoffe explosiv ist. Dieser spezifische Unterschied zwischen  $CN$  und  $Cl$  erklärt es vollständig, dass Syndiazocyanide  $Ar.N:N.CN$  viel stabiler sind als Syndiazohaloide  $Ar.N:N.(Cl, Br, J)$ , sodass auch dieses Verhalten mit der Syndiazohypothese nicht nach Euler im Widerspruch steht, sondern vollkommen mit ihr harmonirt.

165. Franz Kunckell und Karl Arthur Stahel:  
Ueber das Isoamenyl-Benzol und -Toluol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. März 1904.)

Schramm<sup>1)</sup> erhielt durch die Einwirkung von Brom (1 Mol.) auf Isoamylbenzol, welches auf  $150-155^{\circ}$  erhitzt wurde, unter Bildung des Dibromamenylbenzols und Abspaltung von Bromwasserstoffsäure das Isoamenylbenzol,  $C_6H_3:CH:CH.CH(CH_3)_2$ , als eine farblose, bei  $200.5-201.5^{\circ}$  siedende Flüssigkeit. Nach dem, von dem Ersteren von uns angegebenen Verfahren<sup>2)</sup> gelangten wir auf folgende Weise leicht zu demselben ungesättigten Kohlenwasserstoff.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 218, 393.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 771, 774, 2235 [1903].

Zuerst stellten wir das  $\alpha$ -Bromisobutyl-phenyl-keton,  $C_6H_5.CO.CHBr.CH(CH_3)_2$ , durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von  $\alpha$ -Bromisovalerylbromid, Benzol und Schwefelkohlenstoff her. Das Keton krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättchen. Schmp.  $47^\circ$ . Durch 15-stündiges Erhitzen von 13 g Keton mit 15 g Phosphorpentachlorid auf  $135^\circ$  entstand eine rothbraune Masse, die mit Wasser gut durchgeschüttelt wurde. Das sich am Boden sammelnde Oel wurde dann mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der Aether abdestillirt. Bei 10 mm Druck und  $125$ — $129^\circ$  destillirte eine beinahe wasserhelle, ölige Flüssigkeit über. Um dieses Product vollkommen rein zu erhalten, muss man die Vacuumdestillation 2—3 Mal wiederholen, denn nach einmaliger Destillation ergab die Analyse einen zu hohen Halogengehalt. Das  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -brom-isoameryl-Benzol,  $C_6H_5.CCl:CHBr.CH(CH_3)_2$ , hat das spec. Gewicht 1.28 bei  $15^\circ$  und ist bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirbar.

Analyse des nur einmal destillirten Productes.

0.3348 g Sbst.: 0.4420 g AgCl + AgBr.

$C_{11}H_{12}ClBr$ . Ber. Cl + Br 44.5. Gef. Cl + Br 46.0.

Zur Darstellung des Isoamerylbenzols wurden 10 g der Chlorbromverbindung in ungefähr 75 g Aether gelöst und annähernd 15 g metallisches Natrium (in Drahtform) zugegeben. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade überzog sich das Natrium mit einer braunen Schicht, und die ätherische Lösung färbte sich rothbraun. Nach 4-stündigem Erwärmen wurde abfiltrirt und der Aether verdunstet. Der Rückstand siedete zum grössten Theil unter 11 mm Druck zwischen  $94$ — $105^\circ$  als wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck erhielten wir zwischen  $201$ — $202^\circ$  das gewünschte Isoamerylbenzol,  $C_6H_5.CH:CH.CH(CH_3)_2$ .

$d_4^{14} = 0.887$ ;  $n_D = 1.5251$  bei  $20^\circ$ .

Der Kohlenwasserstoff addirt leicht ein Molekül Brom und geht in das schon von Schramm dargestellte Dibromid,  $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH(CH_3)_2$ , über. Wir fanden für dieses Bromid den Schmp.  $128^\circ$ , wie er auch von Schramm<sup>1)</sup> angegeben ist.

*p*-Isoameryl-toluol,  $CH_3.C_6H_4.CH:CH.CH(CH_3)_2$ .

Als Ausgangsmaterial für diesen Kohlenwasserstoff diente das  $\alpha$ -Bromisobutyl-*p*-tolylketon,  $CH_3.C_6H_4.CO.CHBr.CH(CH_3)_2$ , welches nach der Friedel-Crafts'schen Synthese aus 50 g  $\alpha$ -Bromisovalerylbromid, 30 g Toluol, 30 g Schwefelkohlenstoff und 30 g Aluminium-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 218, 394.

chlorid hergestellt wurde. Das Keton krystallisirt aus Alkohol in Blättchen die bei  $57^{\circ}$  schmelzen. Es löst sich sowohl in Alkohol, als auch Aether und Chloroform leicht und reizt wie alle derartigen Substanzen die Schleimhäute stark.

0.3243 g Sbst.: 0.2423 g AgBr.

$C_{12}H_{15}OBr$ . Ber. Br 31.42. Gef. Br 31.7.

Nachdem das Keton 6 Stunden mit Phosphorpentachlorid, in den oben angegebenen Mengen, auf  $135^{\circ}$  erhitzt war (im Oelbade) wurde die Reactionsmasse mit Wasser tüchtig durchgeschüttelt und darauf mit Aether extrahirt. Durch längeres Kochen der braunen ätherischen Lösung wurde keine Entfärbung erzielt. Die von Aether befreite Masse wurde im Vacuum destillirt. Bei 20–25 mm Druck und  $155$ – $168^{\circ}$  ging eine gelbgefärbte Flüssigkeit über. Bei einer zweiten Destillation erhielten wir den Sdp.  $130$ – $140^{\circ}$  bei 16 mm Druck. Das  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -bromisoameryl-Toluol bildet ein blassgelbes Oel und hat das spec. Gew. 1.303 bei  $18^{\circ}$ . Bei längerem Aufbewahren färbt es sich grünlich.

0.2436 g Sbst.: 0.3098 g AgCl + AgBr.

$C_{12}H_{14}ClBr$ . Ber. Cl + Br 42.2. Gef. Cl + Br 44.3.

Auch diese Analyse giebt den Halogengehalt des ersten Destillates an. Das dritte Destillat lieferte stimmende Analysen. Zur Weiterverarbeitung, d. h. zur Darstellung des Isoameryltoluols, gebraucht man nicht absolut reines Chlorbromameryltoluol, sondern ein noch einige Procent überschüssiges Halogen enthaltendes Derivat liefert sehr gute Ausbeute.

Durch längeres Behandeln vorstehender Substanz mit metallischem Natrium gelangten wir zu dem bei  $221$ – $222^{\circ}$  siedendem  $p$ -Isoameryltoluol,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH(CH_3)_2$ . Dieser Kohlenwasserstoff ist farblos, stark lichtbrechend und hat einen angenehm aromatischen Geruch. Unter 10–11 mm Druck siedet der Körper bei  $106$ – $107^{\circ}$ ;  $d_4^{18}$  0.885;  $n_D$  1.5316 bei  $20^{\circ}$ .

0.1562 g Sbst.: 0.5172 g  $CO_2$ , 0.1361 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{16}$ . Ber. C 90.0, H 10.0.

Gef. » 90.3, » 9.7.

Das  $\alpha$ - $\beta$ -Dibromisoameryl-toluol,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$ , bildet sich beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Isoameryltoluol mit Brom. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine krystallinische, rothgelbe Substanz. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt das Dibromid bei  $85^{\circ}$ . Weisse Blättchen.

0.1523 g Sbst.: 0.1786 g AgBr.

$C_{12}H_{16}Br_2$ . Ber. Br 50.0. Gef. Br 49.9.

Auch ein  $\alpha, \beta$ -Dijodisoamyl-toluol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , bildet sich leicht. Zur Anlagerung des Jods muss man den ungesättigten Kohlenwasserstoff mit Jod im Ueberschuss in ätherischer Lösung einige Stunden auf  $100^\circ$  erhitzen. Durch Schütteln mit wässriger Thiosulfatlösung entfernt man das freie Jod. Das Dijodid krystallisiert aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen<sup>1)</sup>. Schmp.  $106-107^\circ$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{J}_2$ . Ber. J 61.3. Gef. J 61.6.

Rostock, den 13. März 1903.

### 166. G. Schroeter: $\beta$ -Methyl-zimmtsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 11. März 1904.)

$o$ -Nitro- $\beta$ -Phenylglutarsäure,  $\text{NO}_2[2] \cdot \text{C}_6\text{H}_4[1] \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{matrix}$  wird durch Behandlung mit Schwefelammonium in eine isomere Säure umgewandelt. Für diese von H. Meerwein und mir aufgefundene Isomerie (vgl. diese Berichte 36, 2670 [1903]) habe ich bisher keinen befriedigenden Formelausdruck finden können. Ich suchte daher nach analogen Isomerien, die zur Aufklärung der vorliegenden Verhältnisse geeignet wären. Ich habe mich zu dieser Untersuchung mit Hrn. cand. chem. Friedrich Wülfing verbunden.

Es lag nahe, hierfür die in der Seitenkette alkylierten  $\beta$ -Phenylglutarsäuren heranzuziehen. In der Literatur findet sich  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -methylglutarsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH} \end{matrix}$ , beschrieben<sup>2)</sup>, welche aus dem Condensationsproducte von Zimmtsäureester mit Cyanessigsäureester durch Methyliren, Verseifen und  $\text{CO}_2$ -Abspaltung erhalten wurde. Mehr Interesse hätte für uns zunächst eine  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -methylglutarsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{matrix}$ , gehabt, bei welcher das H-Atom der tertiären CH-Gruppe der  $\beta$ -Phenylglutarsäure ersetzt ist; aus der Untersuchung einer solchen Säure ist nämlich eine Entscheidung zu erwarten, ob dieses tertiäre H-Atom bei der Isomerie der  $o$ -Nitro- und *Is*- $o$ -Nitro-Phenylglutarsäure eine Rolle spielt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2236 [1903] ist aus Versehen für das 1,2-Dimethyl-4-Propenyl-Benzol der Sdp.  $165-168^\circ$  bei 16 mm Druck angegeben. Es muss heißen  $110-112^\circ$  bei 16 mm. Kunckell.

<sup>2)</sup> Carter u. Cawrence, Proceeding chem. Soc. 16, 179.