

Heptylmesitylen löst sich in schwach rauchender Schwefelsäure. Die Lösung der Sulfosäure giebt mit Kochsalzlösung kaum einen Niederschlag, mit einer concentrirten Lösung von Bittersalz dagegen eine voluminöse Fällung des Magnesiumsalzes. Das Salz krystallisirt in kleinen Blättchen, die wasserfrei sind; beim Trocknen auf 105° trat kein Gewichtsverlust ein.

0.2476 g Subst.: 0.0436 g  $Mg_2P_2O_7$ .

$C_{32}H_{50}S_2O_6Mg$ . Ber. Mg 3.94. Gef. Mg 3.85.

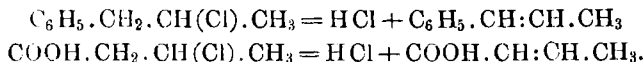
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

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

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. April 1904.)

Die Styrole kann man nach der Stellung der Arylgruppe zur Aethylendoppelbindung in  $\Delta^1$ ,  $\Delta^2$ ,  $\Delta^x$ -Styrole eintheilen, je nachdem dieser Rest benachbart oder entfernt zur Aethylendoppelbindung orientirt ist. Es entstehen die  $\Delta^1$ -Styrole,  $C_6H_5.CH:CH.R$ , die  $\Delta^2$ -Styrole,  $C_6H_5.CH_2.CH:CH.R$ , etc., Körperklassen, von denen man nur die  $\Delta^1$ -Styrole genauer kennt. Für diese bleibt im engeren Sinne der Name Styrole bestehen. In den Styrolen wirkt die Arylgruppe auf die Reductionsfähigkeit der Aethylendoppelbindung genau so ein, wie die Carboxylgruppe in den  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säuren<sup>1)</sup>. Die Wirkung der Arylgruppe ist aber nicht wie die der Carboxylgruppe eine gleichbleibende, sondern kann in mannigfacher Weise durch die Anwesenheit von Kernsubstituenten<sup>2)</sup> modificirt werden. Die Bildung der  $\Delta^1$ -Styrole aus 2<sup>1</sup>-halogenirten Benzolen entspricht derjenigen der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säuren aus  $\beta$ -halogenirten Fettsäuren. Die eintretende Doppelbindung stellt sich dort in der Richtung zur Carboxylgruppe, hier zum Benzolkern ein:



<sup>1)</sup> Ob man bei der Untersuchung ungesättigter arylirter Carbonsäuren diese Thatsache genügend berücksichtigt hat, wird sich bei der Durchforschung des in der Literatur vorhandenen zahlreichen Materials ergeben.

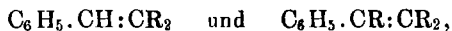
<sup>2)</sup> Vergl. darüber das Verhalten der ungesättigten Phenoläther, diese Berichte 36, 3584 [1903] und die IV. Mittheilung, diese Berichte 37, 924 [1904].

Reducirbare Styrole.	Reducirbare Säuren ( $C_6H_5 = COOH$ ).
$C_6H_5 \cdot CH:CH_2$	→ $COOH \cdot CH:CH_2$ , Acrylsäure.
$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_3$	» $COOH \cdot CH:CH \cdot CH_3$ , Crotonsäure.
$C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH_2$	» $COOH \cdot C(CH_3):CH_2$ , Methacrylsäure.
$C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_3$	» $COOH \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_3$ , Tiglinsäure.
$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$	» $COOH \cdot CH:CH \cdot COOH$ , Fumarsäure bezw. Zimmtsäure.
$C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot C_6H_5$	» $COOH \cdot C(CH_3):CH \cdot COOH$ , Citraconsäure.
$C_6H_5 \cdot C(C_6H_5):CH_2$	» $COOH \cdot C(COOH):CH_2$ , Methylmalon- säure bezw. $\alpha$ -Phenylacrylsäure.
$C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5):CH \cdot C_6H_5$	• $COOH \cdot C(CH_2 \cdot COOH):CH \cdot COOH$ , Aconitsäure.
<b>Nichtreducirbare Styrole.</b>	
$C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_3$	» $COOH \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_3$ , $\beta$ -Dimethylacryl- säure.
$C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot CH_3):C(CH_3) \cdot CH_3$	» $COOH \cdot C(CH_2 \cdot COOH):C(CH_3) \cdot CH_3$ , Teraconsäure.
—	$CH_3(CH_3)C:C(COOH) \cdot C(COOH) \cdot C(CH_3) \cdot COOH$ <sup>2)</sup> .

### Nichtreducirbare Styrole der $\Delta^1$ -Reihe.

(Bearbeitet von Hugo Haehn.)

Für die Sonderstellung, die die Gruppierung  $\cdot C:CR_2$  einnimmt, ist auch das Verhalten des Terpinolens und das des Methylheptenons<sup>3)</sup>, dessen Doppelbindung  $\cdot C:C(CH_3) \cdot CH_3$  durch Natrium und Alkohol nicht verändert wird, ein Beispiel. In den Styrolen ist dieser der  $\beta$ -Dimethylacrylsäure und der Teraconsäure entsprechende Typ



ebenfalls nicht reducirbar.

### Metho-(2<sup>1</sup>)-propen-(1<sup>1</sup>)-yl-benzol, $C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_3$ .

Dieses Styrol ist zuerst von Perkin aus Benzaldehyd und Isobuttersäureanhydrid dargestellt worden. Später hat es Grignard aus dem Dimethyl-benzyl-carbinol,  $(C_6H_5 \cdot CH_2)(CH_3)C(OH) \cdot CH_3$ , durch

<sup>1)</sup> Eigentlich wohl schwer reducirbare Säuren. Für 2 g Teraconsäure brauchte Fittig z. B. ein Kilo Natriumamalgam.  $\beta$ -Dimethyl- und die Trimethyl-Acrylsäure sind, soweit sich aus der Literatur ergibt, nicht auf ihre Reduktionsfähigkeit geprüft worden.

<sup>2)</sup> Diese von R. Stollé entdeckte Säure (Journ. für prakt. Chem. [2] 67, 198 [1903]) ist trotz ihrer conjugirten Bindung nicht zu Diisopropylbernsteinsäure reducirbar.

<sup>3)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. 275, 171.

Wasserabspaltung gewonnen. Grignard<sup>1)</sup> hat dieses Carbinol aus Aceton und Benzylbromidmagnesium bereitet und es als ein Oel beschrieben.

Dimethyl-benzyl-carbinol. Zu einer ätherischen Lösung von 4.8 g Magnesium und 30 g Jodmethyl setzte man langsam 15 g Phenyllessigester hinzu und erwärmte das Gemisch alsdann mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Das erhaltene Rohöl wurde, um unveränderten Ester zu entfernen, kurze Zeit mit alkoholischem Kali gekocht und dann im Vacuum destillirt. Die Ausbeute betrug 9 g.

Dimethyl benzyl-carbinol ist ein farbloses, dickes Oel, das bei 14 mm Druck von 127—128° unzersetzt siedet. In der Kälte erstarrt es zu langen, glänzenden Nadeln. Schmp. 24°. Spec. Gewicht  $d_4^{19} = 0.9774$ .

0.1752 g Sbst.: 0.5116 g CO<sub>2</sub>, 0.1506 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 80.00, H 9.30.

Gef. » 79.68, » 9.56.

Das Phenylurethan des Carbinols bildet sich leicht in der Kälte. Man trennt es von dem gleichzeitig entstandenen Diphenylharnstoff durch heisses Benzol. Es bildet lange Nadeln vom Schmp. 96°.

0.0775 g Sbst.: 3.6 ccm N (19°, 750 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 5.20. Gef. N 5.26.

Die Bildung des Phenylurethans ist bemerkenswerth, weil es unter den gleichen Bedingungen nie gelang, aus tertiären Alkoholen, welche die Hydroxylgruppe in 1<sup>1</sup>-Stellung zum Benzolkern enthalten, Phenylurethane<sup>2)</sup> zu gewinnen. Es verhalten sich in dieser Hinsicht die beiden Formen:



verschieden. Die Bildung von Diphenylharnstoff bei der Behandlung von Carbinolen mit Phenylisocyanat, die Störmer<sup>3)</sup> hervorhebt, ist eine Reaction, die bei secundären aromatischen Carbinolen gleichzeitig mit der Urethanbildung Hand in Hand geht. Neben Diphenylharnstoff entsteht dann das polymerisirte Styrol, das die Krystallisationsfähigkeit des Phenylurethans oft beeinträchtigt.

Das Chlorid des Carbinols, ein intensiv cymolartig riechendes Oel, liefert beim Erhitzen mit Pyridin auf 125° Metho-(2<sup>1</sup>)-prope-nylbenzol, eine lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit von

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 1324.

<sup>2)</sup> Man kann sie bei höherer Temperatur erhalten. Auwers, diese Berichte 36, 1862 [1903].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 4002 [1903].

blumenartigem Geruch. Sdp. 76–77° bei 14 mm, 181–182° bei 761 mm Druck.

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{14.5} = 0.9022 \\ n_D = 1.5280 \end{array} \right\} \text{C}_{10}\text{H}_{22}(\frac{1}{4}). \text{ M.-R. } 44.5. \\ \text{Gef. } \gg 45.0.$$

Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol blieb das Styrol völlig unverändert.

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

Diäthyl-benzyl-carbinol, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).C(OH).C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, entsteht in einer Ausbeute von 65 pCt. bei der Einwirkung von Magnesiumjodäthyl auf Phenyllessigester. Es ist ein dickes, geruchloses Oel, das bei 135° unter 16 mm Druck, bei 243–245° unter 755 mm Druck siedet. Spec. Gewicht  $d_4^{19} = 0.9782$ .

0.1406 g Sbst.: 0.4176 g CO<sub>2</sub>, 0.1239 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 80.9, H 10.1.

Gef. » 80.9, » 9.8.

Das Phenylurethan des Carbinols schmolz bei 98°.

Das Chlorid des Carbinols ist ein intensiv riechendes, dünnes Oel, das beim Erhitzen Salzsäure verliert.

0.1998 g Sbst.: 0.1499 g AgCl.

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>Cl. Ber. Cl 18.06. Gef. Cl 18.54.

Mit Pyridin liefert es bei 120° das Aetho-(2<sup>1</sup>)-butenylbenzol, ein dünnflüssiges Oel, das bei 97–98° unter 13 mm Druck, bei 204–206° aber unter geringer Zersetzung siedet. Der Kohlenwasserstoff addirt Brom unter Zischen. Das Dibromid ist ein Oel. Das Nitrosylchlorid bildet sich spärlich. Es schmolz bei 99°. Mit Kaliumpermanganat entsteht Benzoësäure, mit concentrirter Schwefelsäure ein weisses, klebriges Styrolharz. Natrium und Alkohol lassen das Styrol unverändert.

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{18.5} = 0.9038 \\ n_D^{18.5} = 1.5182 \end{array} \right\} \text{C}_{12}\text{H}_{16}(\frac{1}{4}). \text{ M.-R. } 53.64. \\ \text{Gef. } \gg 53.63.$$

0.1854 g Sbst.: 0.6075 g CO<sub>2</sub>, 0.1618 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 90.00, H 10.00.

Gef. » 89.36, » 9.79.

0.1640 g Sbst.: 0.1914 g AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 50.0. Gef. Br 49.66.

**Aetho-(1<sup>1</sup>)-metho-(2<sup>1</sup>)-propen-(1<sup>1</sup>)-yl-benzol,**

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>):C(CH<sub>3</sub>).CH<sub>3</sub>.

Als Ausgangsmaterial diente das Phenyl-isopropyl-äthyl-carbinol, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C(OH).CH(CH<sub>3</sub>).CH<sub>3</sub>. Aus 7.2 g Mag-

nesium, 48 g Jodäthyl und 30 g Isobutyrylbenzol wurden 28 g reines Carbinol erhalten. Farbloses Oel von schwachem Anisgeruch. Sdp. 114—116° bei 18 mm Druck, 224—226° unter Zersetzung.

0.1039 g Sbst.: 0.307 g CO<sub>2</sub>, 0.0946 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 80.89, H 10.11.

Gef. » 80.64, » 10.11.

$d_4^{12.5} = 0.9689$  } C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>13</sub><sup>-</sup>. M.-R. 55.57.  
 $n_D = 1.5155$  } Gef. » 55.41.

Das Chlorid des Carbinols ist ein dünnflüssiges, angenehm riechendes Oel.

0.2368 g Sbst.: 0.1660 g AgCl.

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>Cl. Ber. Cl 18.05. Gef. Cl 17.34.

Beim Kochen mit der vierfachen Menge Pyridin unter Rückfluss oder beim Erhitzen unter Druck entsteht unter Salzsäureverlust das Aetho-metho-propenylbenzol, ein farbloses Oel von wenig ausgeprägtem Geruch, das kein Nitrosylchlorid bildet, alkoholische Permanganatlösung nur langsam entfärbt, sich aber mit Brom unter Zischen zu einem Dibromid vereinigt. Es siedet unter 15 mm Druck von 83—84°, bei 765 mm von 206—207°.

0.1532 g Sbst.: 0.5042 g CO<sub>2</sub>, 0.1391 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 90.00, H 10.00.

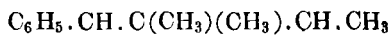
Gef. » 89.76, » 10.09.

$d_4^{14.5} = 0.8913$  } C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>. M.-R. 53.66.  
 $n_D = 1.5134$  } Gef. » 53.98.

7 g des Styrols wurden in der üblichen Weise mit Natrium auf dem Wasserbade reducirt. Das erhaltene Oel zeigte einen Sdp. 81—82° bei 12 mm Druck; es verhielt sich gegen Permanganat und gegen Brom wie das Ausgangsmaterial. Das spezifische Gewicht hatte sich nur wenig geändert; es war von 0.8913 bei 15° auf 0.8851 herabgegangen, zeigte mithin nur die geringe Differenz von 0.0062, während die normale Differenz zwischen Styrol und Kohlenwasserstoff 5-mal so gross, etwa 0.03, sein müsste. Auch der Brechungsexponent, der bei der Reduction gewöhnlich um 0.02—0.03 kleiner wird, zeigte nur die geringe Abweichung von 0.0054. Das Styrol wird durch Natrium und Alkohol demnach nicht oder nur in geringem, nicht nachweisbarem Umfange reducirt. Es enthält die Atomgruppierung C:C<C. Die Constitution C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>):CH.CH<sub>3</sub> kommt nicht in Betracht, da ein solches Styrol, ebenso wie das α-Isopropylstyrol<sup>1)</sup>,

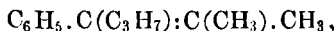
<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3688 [1903].

$C_6H_5.C(C_3H_7):CH_2$ , zu einem Benzolkohlenwasserstoff reducirbar sein müsste. Gegen die Annahme eines Trimethylenderivates:



sprechen die optischen Constanten und die leichte Bildung des Dibromids.

**Propo-(1')-metho-(2')-propen-(1')-yl-benzol,**



entsteht aus dem Phenyl-propyl-isopropyl-carbinol,  $(C_6H_5)(C_3H_7).C(OH).CH(CH_3).CH_3$ , in der üblichen Weise. Das Carbinol, das aus Isobutyrylbenzol und Jodpropylmagnesium bereitet war, siedet unter 13 mm Druck von 116—117°, bei 759 mm von 230—232°. Es ist ein farbloses, zähflüssiges Oel vom spec. Gewicht 0.9681 bei 19°.

0.1224 g Sbst.: 0.3664 g  $CO_2$ , 0.1114 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{20}O$ . Ber. C 81.25, H 10.41.

Gef. » 81.63, » 10.13.

Das Chlorid, ein dünnflüssiges Oel, riecht lauchartig.

0.1526 g Sbst.: 0.0968 g AgCl.

$C_{13}H_{19}Cl$ . Ber. Cl 16.86. Gef. Cl 15.71.

Der daraus durch Erhitzen mit Pyridin bereitete Kohlenwasserstoff ist ein dünnflüssiges, styrolartig riechendes Oel, das unter 12 mm Druck bei 94—96° übergeht und bei 755 mm Druck von 210—212° siedet. Es ist durch Natrium und Alkohol nicht reducirbar. Das Dibromid ist ein Oel.

0.1432 g Sbst.: 0.4661 g  $CO_2$ , 0.1262 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{18}$ . Ber. C 89.65, H 10.34.

Gef. » 88.76, » 9.8.

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{16} = 0.8897 \\ n_D^{16} = 1.5070 \end{array} \right\} C_{13}H_{18}. \text{ M.-R. } 58.25. \\ \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{ Gef. } \quad \quad \quad 58.20.$$

Heidelberg, Universitätslaboratorium.