

Wie man sieht, bewegen sich ihre Werthe in ziemlich weiten Grenzen von 0.15 bis etwa 0.0008. Damit scheint aber ihre Mannigfaltigkeit keinesfalls erschöpft zu sein, denn es giebt bekanntlich viele Pseudosäuren, wie z. B. das Nitroform und Cyaniform, welche in wässrigen Lösungen fast ausschliesslich als echte Säuren auftreten, für die also k_2 sehr gross sein müsste.

Gehen wir mit dem Verallgemeinern noch weiter, so könnte man einerseits die echten Säuren als Pseudosäuren mit fast unendlich grosser Isomerisationsconstante — andererseits aber die nichtleitenden Wasserstoffverbindungen als Pseudosäuren mit äusserst kleiner Isomerisationsconstante auffassen.

Diese Betrachtungen wurden durch die Mittheilung des Hrn. Hantzsch über die Kakodylsäure¹⁾ veranlasst. Inzwischen hat Hr. Kauffmann²⁾ über dieselbe Frage eine theoretische Untersuchung veröffentlicht, in welcher er zu dem entgegengesetzten Schlusse kommt, dass nämlich »bei den Salzen von Pseudosäuren, trotz der Umlagerung bei der Salzbildung, eine völlig normale Hydrolyse zu erwarten ist« — und dass das Massenwirkungsgesetz die beobachteten, zu niedrigen Werthe der Hydrolyse nicht zu erklären vermag.

Angesichts dieses directen Widerspruches prüfte ich mehrmals den Gang meiner Ueberlegungen, konnte aber in denselben weder einen logischen Denkfehler, noch irgend welche falsche Voraussetzung auffinden — und entschloss mich deshalb zu deren Veröffentlichung.

Riga. Physico-chem. Laboratorium des Polytechnicums.

346. August Klages: Zur Kenntniss der Styrole.

[VI. Mittheilung.]

(Bingegangen am 22. April 1904.)

1. Ueber Δ^2 -Styrole.

Nach der Stellung der Aethylendoppelbindung zur Arylgruppe theilt man die Styrole in Δ^1 , Δ^2 , Δ^3 -Styrole ein. Für die Benzol-Kohlenwasserstoffe, die noch eine Doppelbindung mehr in der Seitenkette enthalten, schlage ich den Namen »Styrolene« vor. Kohlenwasserstoffe mit drei doppelten Bindungen in der Seitenkette werden Styrodiëne, solche mit vier Styotriëne genannt u. s. f.

¹⁾ Diese Berichte 37, 1076 [1904]; vgl. auch die vorangehende Mittheilung.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 47, 618 [1904].

Die Gruppen theilt man wieder nach der Stellung der doppelten Bindung zum Benzolkern in:

$\Delta^{1,2}$ -Styrolene (Gruppe des Phenyl-allens, $C_6H_5 \cdot CH:C:CH_2$),

$\Delta^{1,3}$ - » (Gruppe des 1-Phenyl-butadiëns,
 $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH_2$),

$\Delta^{1,4}$ - » ($C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$)¹⁾,

$\Delta^{2,6}$ - » ($C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$) etc.,

und schliesslich in solche ein, die zwei Gruppen gemeinsam angehören, wie z. B. das 2-Phenyl-butadiën-1,3, $\begin{matrix} CH_2:C:CH:CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$, das sowohl Δ^1 - wie Δ^2 -Styrol ist.

Das wesentliche Moment für das Verhalten dieser Körperklasse bei der Reduction bleibt die Stellung der Arylgruppe zu den vorhandenen oder sich neu einstellenden Doppelbindungen. Ueber den Einfluss der Arylgruppe ist bisher Folgendes ermittelt worden:

1. Nur die einer Arylgruppe benachbarten Aethyldoppelbindungen werden durch Natrium und Alkohol reducirt, soweit sie nicht die Gruppierung $Ar \cdot CH:CR_2$ besitzen.

$Ar \cdot CH:CH_2$, reducirbar.

$Ar \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$, nicht reducirbar,

$Ar \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$, nicht reducirbar.

2. Befindet sich von zwei Aethyldoppelbindungen die eine in Δ^1 zum Benzolkern, so wird sie reducirt, vorausgesetzt, dass sie nicht mit der zweiten conjugirt ist.

$Ar \cdot CH:C:CH_2 \longrightarrow Ar \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$

$Ar \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2 \longrightarrow Ar \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$

3. Ist aber die Doppelbindung in Δ^1 mit der zweiten Aethylenbindung in fortlaufender Kette conjugirt, so wird, unter Bildung einer neuen Doppelbindung in Δ^2 , Wasserstoff an den Enden des Systems addirt.

$Ar \cdot CH:CH \cdot CH:CH_2 \longrightarrow Ar \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$

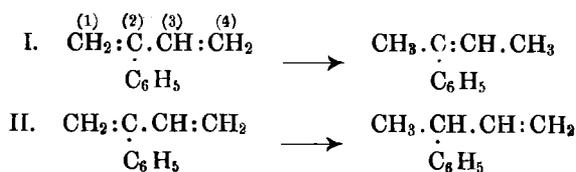
$Ar \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):CH_2 \longrightarrow Ar \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_3$

Wie sich das verzweigte System des 2-Phenylbutadiëns (System gekreuzter Doppelbindungen im Sinne Thiele's) verhält, muss die Untersuchung lehren. Wahrscheinlich wird es sich nach den Erfahrungen, die man bei der Reduction von Säuren vom Typus $HOOC \cdot$

$C \leq \begin{matrix} C \\ / \backslash \\ C:C \end{matrix}$ und neuerdings bei der Dibenzalpropionsäure gemacht hat,

¹⁾ Diese Kohlenwasserstoffe, von denen bisher ein Vertreter dargestellt wurde, werden sich wie das Cyclopentadiën, $\underbrace{CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH}_{}$, mit Ketonen und Aldehyden condensiren lassen.

wie ein Δ^1 -Styrol verhalten und in ein nicht reducirtbares Δ^1 -Methoallylbenzol nach Schema II übergehen:



Das Studium der Δ^1 -Styrole, von denen man bis zum Jahre 1896 nur etwa 20 Vertreter¹⁾ einschliesslich der Kernhomologen kannte, ist in den letzten Jahren wesentlich gefördert worden. Dazu hat nicht wenig die leichte Zugänglichkeit von Carbinolen beigetragen, wie man sie nach der Grignard'schen Reaction in reichlicher Auswahl beschaffen kann.

Von den Styrolen der übrigen Kategorien sind mit Sicherheit keine Vertreter bekannt, wenn man nicht das »Isoallylbenzol«²⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\text{:CH}_2\text{:CH:CH}_2$, dahin rechnen will, das Chojnacki³⁾ aus Allyljodid, Benzol und Zinkstaub in geringer Menge erhielt, dessen Synthese aber später Fittig⁴⁾ nicht mehr glücken wollte. Dann sind noch ein Phenyl- und ein Tolyl-Butylen bekannt geworden, Kohlenwasserstoffe, die Aronheim⁵⁾ ebenfalls mit Hilfe von Allyljodid dargestellt hat. Das Phenylbutylen von Fensfield⁶⁾ ist wahrscheinlich mit dem Aronheim'schen Kohlenwasserstoff identisch; das Phenylbutylen, das Harries⁷⁾ aus dem 1-Phenyl-3-amino-butan erhielt, hat sich inzwischen als ein Gemisch von Phenylbuten-1 und Phenylbuten-2 erwiesen. Mit Ausnahme des Phenylbutens, das Harries durch die Ozonspaltung auch analytisch prüfte, hat man auf die Constitution der Kohlenwasserstoffe nur aus ihrer Bildung geschlossen.

Δ^2 -Styrole bilden sich durch Reduction von $\Delta^{1,2}$ - und $\Delta^{1,3}$ -Styrolenen. Sie entstehen ferner aus 1,3-Alkylolbenzolen durch Wasserentziehung bezw. aus deren Halogeniden durch Erhitzen mit Pyridin:



Die Doppelbindung stellt sich in der Richtung zum Benzolkern ein, wodurch wieder die Analogie mit der Bildung β,γ -ungeättigter Säuren aus γ -Halogenfettsäuren zu Tage tritt.

¹⁾ Vergl. Beilstein, Handb. der organ. Chem. II.

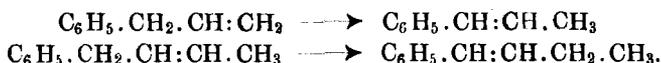
²⁾ Correct als Allylbenzol zu bezeichnen.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 1873, 359. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 172, 132.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 171, 225. Diese Berichte 9, 1790 [1876].

⁶⁾ Diese Berichte 37, 843 [1904]. ⁷⁾ Ann. d. Chem. 216, 125.

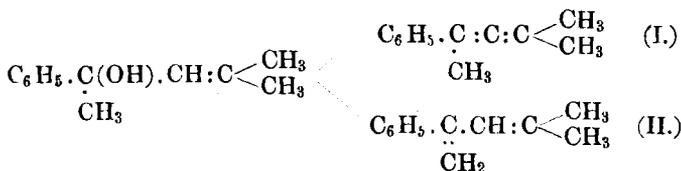
Δ^2 -Styrole zeigen einen niederen Siedepunkt und ein niederes, spezifisches Gewicht als die isomeren Kohlenwasserstoffe der Δ^1 -Reihe. Ihre Molekular-Refraction stimmt mit den theoretisch abgeleiteten Werthen genau überein, während sie bei den Δ^1 -Styrolen meist um 0.6 zu hoch gefunden wird. Gegen Brom und Nitrosylchlorid zeigen sie das Verhalten der Δ^1 -Styrole. Sie enthalten wahrscheinlich saure Wasserstoffatome. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali lagern sich Δ^2 -Styrole langsam in Δ^1 -Styrole mit höherem Siedepunkt und höherem, spezifischem Gewichte um:



Bei geeigneter Oxydation¹⁾ liefern Δ^2 -Styrole Phenylacetaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$, oder Ketone von der Art des Phenylacetons, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$. Durch Natrium und Alkohol werden sie nicht zu Benzolkohlenwasserstoffen reducirt.

I. Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe der $\Delta^{1,2}$ -Styrolene.

Kohlenwasserstoffe dieser Art sind bisher nicht bekannt geworden. Der einfachste Vertreter dieser Reihe würde das Phenyl-allen, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C} : \text{CH}_2$, sein, an dessen Synthese im hiesigen Institute seit geraumer Zeit gearbeitet wird. Ueber diese Versuche werde ich demnächst gemeinsam mit Hrn. Dr. Klenk berichten. Leichter liess sich ein trimethylirtes Phenyl-allen, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{C} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$, erhalten, das sich durch Einwirkung von Brombenzolmagnesium auf Mesityloxyd in guter Ausbeute bildet. Es entsteht aus dem sich primär bildenden tertiären Alkohol der Formel:

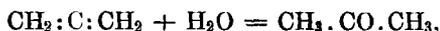


durch Wasserverlust nach Schema I. Der Kohlenwasserstoff bildet ein Tetrabromid, liefert bei der Oxydation Acetophenon und bei der Reduction unter Aufhebung nur einer Doppelbindung in Δ^1 ein Δ^2 -Hexenylbenzol der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$. Wäre die Doppelbindung in Δ^2 aufgehoben, so würde ein Δ^1 -Hexenylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$ (III), entstanden sein, dessen Re-

¹⁾ Das ideale Oxydationsmittel ist Ozon. Als Zwischenproducte entstehen die von Harries entdeckten, sehr interessanten Ozonide. Harries, diese Berichte 37, 842 [1904].

duction zu Hexylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$, nach allen bisherigen Erfahrungen hätte erfolgen müssen. Um sicher in diesen Schlüssen zu sein, wurde das Δ^1 -Hexenylbenzol der Formel (III) aus Isobutyljodidmagnesium und Acetophenon dargestellt und durch Reduction mit Natrium und Alkohol zu secundärem Hexylbenzol reducirt.

Gegen concentrirte Schwefelsäure zeigt das Trimetho-phenyl-allen nicht das charakteristische Verhalten des Allens, das dabei in Aceton durch Wasseraufnahme übergeht:



sondern es verhält sich wie das Tetramethylallen, $CH_3 \cdot (CH_3)C:C:C(CH_3) \cdot CH_3$, das ebenfalls die merkwürdige Umlagerung des Allens in Ketone bezw. Acetylenderivate nicht zeigt. Hervorzuheben wäre noch das optische Verhalten des Trimetho-phenyl-allens. Der Kohlenwasserstoff zeigt für Natriumlicht einen um 0.9 höheren Werth als sich nach den Brühl-Conradi'schen Zahlen berechnen lässt. Hieraus ergibt sich wieder, wie das schon Brühl beim Naphtalin und ähnlichen Verbindungen nachgewiesen hat, dass durch Anhäufung von Doppelbindungen die Molekularrefraction abnorm hoch wird.

Dimetho-(1¹.1³)-butadiën-(1¹.1²)-yl-benzol (Trimetho-phenyl-allen).

Zu einer Lösung von 6 g Magnesium und 38 g Brombenzol in Aether lässt man langsam eine verdünnte, ätherische Lösung von 25 g Mesityloxyd tropfen und erwärmt nach Beendigung der Reaction noch 2 Stdn. auf dem Wasserbade. Das Reactionsproduct wird in der üblichen Weise mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt und liefert so 18 g reines Trimetho-phenyl-allen. Der Kohlenwasserstoff ist ein dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Oel von Citronengeruch, das Brom unter Zischen addirt und gegen alkoholische Permanganatlösung etwa 5 Secunden beständig ist. Es siedet von 107—108° bei 20 mm Druck, bei 751 mm von 218—220° unter starker Zersetzung.

0.1821 g Sbst.: 0.6050 g CO_2 , 0.1401 g H_2O .

$C_{12}H_{14}$. Ber. C 91.14, H 8.86.

Gef. » 90.61, » 8.55.

Volumgewicht $d_4^{19.8} = 0.9277$. Brechungsindex $n_D^{20} = 1.5236$.

Molekularrefraction M_{Na} . Ber. $C_{10}H_{18} \sqrt[5]{5} = 53.26$. Gef. 54.16.

Oxydation des Trimetho-phenyl-allens.

5 g Kohlenwasserstoff werden mit einer Auflösung von 6 g Permanganat in ca. 400 ccm Wasser und 10 g concentrirter Schwefelsäure versetzt. Man lässt das Reactionsgemisch über Nacht stehen und

leitet alsdann Wasserdampf hindurch. Es geht Acetophenon in die Vorlage, das in Aether aufgenommen und getrocknet wird. Sdp. 205—210°. Ausbeute: 1½ g. Mit Phosphorsäure erstarrte das Keton zu einer weissen, krystallinen Masse. Zur Diagnose wurde mit Phenylhydrazin condensirt, wobei das erhaltene Acetophenonhydrazon den normalen Schmelzpunkt von 105° zeigte.

Auch die Oxydation mit Chromsäure liefert in guter Ausbeute Acetophenon. Zur Identificirung wurde aus diesem Product das Semicarbazon des Acetophenons dargestellt, das sich besser zum Nachweis kleiner Mengen eignet, als das wenig beständige Phenylhydrazon. Der Schmelzpunkt der mehrfach aus Alkohol oder Holzgeist umkrystallisirten Substanz lag bei 201° (Temperatur steigend um 15° pro Minute). Auch das aus reinem Acetophenon dargestellte Product zeigte diesen Schmelzpunkt. Ich erwähne das, weil Borsche¹⁾ für das Semicarbazon den Schmp. 198—199° angiebt. Durch Erhitzen lassen sich selbst kleine Mengen in das gut krystallisirende gelbe Bismethyl-azimethylen²⁾ vom Schmp. 121° überführen, sodass man für die Anwesenheit von Acetophenon sogleich zwei Schmelzpunktskriterien hat.

Das Tetrabromid des Trimetho-phenyl-allens entsteht äusserst leicht, wenn man den Kohlenwasserstoff mit Eiswasser mengt und Brom tropfenweise zugeibt. Man nimmt das Reaktionsgemisch in Aether auf und entfernt den Ueberschuss an Brom durch Schütteln mit schwefliger Säure. Nach dem Trocknen und Abdunsten des Aethers erhält man das Bromid als geruchloses, zähflüssiges Oel.

0.1760 g Subst.: 0.2744 g AgBr.

C₁₂H₁₄Br₄. Ber. Br 66.94. Gef. Br 65.8.

Dimetho-(1¹.1³)-buten-(1²)-yl-benzol,

C₆H₅.CH(CH₃).CH:C(CH₃).CH₃,

das durch Reduction des Trimetho-phenyl-allens mit der gleichen Menge Natrium und Alkohol erhalten wird, ist eine farblose Flüssigkeit vom Geruch des Geraniumöls. Es siedet von 98—100° bei 19 mm Druck und von 210—211° bei 755 mm, addirt zwei Atome Brom und ist gegen Permanganat 5 Sekunden beständig. Concentrirte Schwefelsäure löst den Kohlenwasserstoff unter Bildung einer wahrscheinlich der Aetherschwefelsäure analogen Substanz.

0.1442 g Subst.: 0.474 g CO₂, 0.126 g H₂O.

C₁₂H₁₆. Ber. C 90.0, H 10.0.

Gef. » 89.7, » 9.7.

¹⁾ Borsche, diese Berichte 34, 4297 [1901].

²⁾ Curtius u. Thun, Journ. für prakt. Chem. [2] 44, 167.

Volumgewicht $d_4^{20} = 0.8931$. Brechungsindex $n_D^{20} = 1.5162$.

Molekularrefraction M_{Na} . Ber. $C_{12}H_{16}$ $\frac{1}{4}$ 53.65. Gef. 54.1.

Das Nitrosylchlorid bildet sich spärlich. Schmp. 140° . Das Dibromid ist ein leicht bewegliches, farbloses Oel.

0.2356 g Sbst.: 0.2964 g AgBr.

$C_{12}H_{16}Br_2$. Ber. Br 50.0. Gef. Br 53.5.

Dimetho-(1', 1³)-buten-(1')-yl-benzol,

$C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$.

Die Einwirkung von Isobutyljodidmagnesium auf Acetophenon ergab trotz wiederholter Ausführung der Versuche unter den verschiedensten Bedingungen ein inconstant innerhalb 15° siedendes, farbloses Oel, das sich als ein Gemisch von unverändertem Acetophenon, Dimethobutylolbenzol (I) und Dimethobutenylbenzol (II) erwies:

I. $C_6H_5 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$,

II. $C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$,

und aus dem sich durch fractionirte Destillation nur mit grossen Verlusten der reine tertiäre Alkohol isoliren liess. Das Dimethobutylolbenzol ist ein etwas zähflüssiges, fast geruchloses Oel, das von $110-112^{\circ}$ unter 12 mm Druck siedet.

0.1647 g Sbst.: 0.4833 g CO_2 , 0.1378 g H_2O .

$C_{12}H_{18}O$. Ber. C 80.89. H 10.1.

Gef. » 80.02, » 9.3.

Es wurden daher sämtliche Fractionen, die von der Gewinnung des Carbinols herrührten, in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas gesättigt. Bei dieser Reaction liefern das Carbinol und das Styrol, das eine durch Austausch der Hydroxylgruppe gegen Chlor, das andere durch Addition von Salzsäure, dasselbe Chlorid, während Acetophenon unverändert bleibt. Aus 36 g der Fractionen wurden 40 g Chlorid erhalten, das mit der 5-fachen Menge Pyridin 6 Stdn. unter Rückfluss gekocht wurde. Nach dem Erkalten schied sich salzsaures Pyridin in schönen Krystallen aus. Die darüber befindliche Lösung wurde in Wasser gegossen, das sich abscheidende Oel mit viel Aether aufgenommen, die ätherische Lösung 3-4 Mal mit verdünnter Schwefelsäure und darauf mit Sodalösung und Wasser gewaschen. Nach Abdestilliren des Aethers wurde das Styrol zur Befreiung von Acetophenon mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium zusammen einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das hierbei sich bildende Acetophenonphenylhydrazon blieb als schweres, in der Kälte erstarrendes Oel im Kolben zurück, während das Styrol ziemlich leicht übergang. Nach Beendigung der Destillation wurde die in der

Vorlage befindliche wässrige Flüssigkeit ausgeäthert, die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt, über Glaubersalz getrocknet und im Vacuum fractionirt.

Der grösste Theil, zwischen 100—108° unter 25 mm Druck übergehend, wurde für sich aufgefangen und nochmals im Vacuum sorgfältig über Natrium fractionirt.

Dimethobutenylbenzol ist ein leicht bewegliches Oel, das constant von 99—101° unter 20 mm Druck siedet. Unter 764 mm Druck geht es bei 207° über. Aus 50 g angewandtem Acetophenon wurden durchschnittlich 15 g reines Styrol gewonnen.

0.1293 g Sbst.: 0.4249 g CO₂, 0.1141 g H₂O.

C₁₂H₁₆. Ber. C 90.00, H 10.0.

Gef. » 89.56, » 9.79.

Volumgewicht $\frac{15}{4} = 0.8948$. Brechungsindex $n_D^{15} = 1.516$.

Molekularrefraction M_{Na} . Ber. C₁₂H₁₆ $\frac{15}{4}$ 53.66. Gef. 54.01.

Sec. Hexylbenzol, [Dimetho-(1.1³)-butyl-benzol],



23 g des Styrols wurden mit 30 g Natrium und der entsprechenden Menge absoluten Alkohols heiss reducirt, der Kohlenwasserstoff mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure abgeschieden, ausgeäthert und nach dem Verdampfen des Aethers zwei Stunden mit Kaliumpermanganatlösung geschüttelt. Nach Entfernung des gefällten Braunsteins durch schweflige Säure, wurde die wässrige Flüssigkeit ausgeäthert, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge gewaschen und über Pottasche getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde der Kohlenwasserstoff über Natrium fractionirt. Die Ausbeute betrug 18 g. Sec. Hexylbenzol ist ein dünnflüssiges, nach Möhren riechendes Oel, das bei 84° unter 13 mm und bei 77° unter 9 mm Druck siedet. Bei gewöhnlichem Druck siedet es bei 197°.

0.1516 g Sbst.: 0.4942 g CO₂, 0.1516 g H₂O.

C₁₂H₁₈. Ber. C 88.88, H 11.11.

Gef. » 88.85, » 11.08.

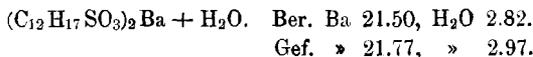
Volumgewicht $\frac{15}{4} = 0.8634$. Brechungsindex $n_D^{15} = 1.4876$.

Molekularrefraction M_{Na} . Ber. C₁₂H₁₈ $\frac{15}{4}$ 54.05. Gef. 53.99.

Die Sulfosäure des Hexylbenzols bildet sich leicht beim Schütteln des Kohlenwasserstoffs und Erwärmen mit schwach rauchender Schwefelsäure. Sie bildet gut krystallisirende Salze.

Das Baryumsalz bildet grosse, glänzende Blätter, die in heissem Wasser leicht löslich sind. Es enthält ein Molekül Krystallwasser.

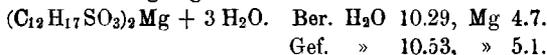
0.163 g Sbst.: 0.0604 g BaSO₄. — 0.1443 g Sbst.: 0.0042 g Wasserverlust bei 125°.



Das Natriumsalz scheidet sich beim Eingiessen der mit etwas Wasser verdünnten Sulfosäure in concentrirte Kochsalzlösung direct aus. Es wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Farblose, glänzende Krystallschuppen, die in kaltem Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich sind. Es krystallisirt mit 1½ Mol. Wasser.

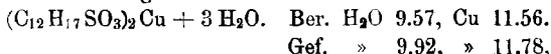
Das Magnesiumsalz krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser. Es bildet schwer lösliche, glänzende Blätter, die sich beim Eingiessen der Sulfosäure in eine Lösung von Magnesiumsulfat ausscheiden. Das Salz wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

0.1709 g lufttrocknes Salz: 0.018 g Wasserverlust bei 110°. — 0.1529 g wasserfreies Salz: 0.0131 g MgO.



Das Kupfersalz enthält ebenfalls 3 Mol. Krystallwasser. Es scheidet sich in türkisblauen, glänzenden Schüppchen aus, wenn man die Lösung der Sulfosäure in eine concentrirte Kupfervitriollösung einträgt.

0.2127 g lufttrocknes Salz: 0.021 g Wasserverlust bei 120°. — 0.1917 g wasserfreies Salz: 0.0284 g CuO.



II. Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe der $\Delta^{1,3}$ -Styrolene.

Der am längsten bekannte Vertreter dieser Reihe ist das 1-Phenyl-butadiën-1.3, C₆H₅.CH:CH.CH:CH₂. Einige andere Repräsentanten¹⁾ habe ich vor etwa Jahresfrist beschrieben.

Sämmtliche Kohlenwasserstoffe lassen sich durch Reduction in Δ^2 -Styrole überführen. Es geht daraus deutlich hervor, dass in diesem System die beiden Aethyldoppelbindungen, nicht aber eine Benzoldoppelbindung mit einer Aethylenbindung conjugirt ist.

Ueber die Gewinnung des 1-Phenylbutadiëns aus dem Methylstyrylcarbinol habe ich bereits berichtet. Der Kohlenwasserstoff lässt sich aber auch direct aus Zimmtaldehyd erhalten, wenn man einen grossen Ueberschuss von Magnesiumjodmethyl zur Anweisung bringt. Zu einer Lösung von 10 g Magnesium in 56 g Jodmethyl und 150 g Aether lässt man langsam unter Eiskühlung 30 g Zimmtaldehyd in 100 g Aether tropfen. Das Reactionsproduct wird nach kurzem Stehen in Eiswasser gegossen, dem man etwas verdünnte Schwefelsäure und schweflige Säure zugesetzt hat. Die ätherische Lösung

¹⁾ Diese Berichte 35, 2649 [1902].

wird abgehoben, gut gewaschen und nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum fractionirt. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 12—15 g¹⁾, Sdp. 86° bei 11 mm Druck (i. D.). Das Phenylbutadiën erstarrt bei — 3 5° zu farblosen Krystallblättern, eine Beobachtung, die weder Liebermann²⁾ noch Döbner³⁾ bei dem von ihnen auf anderen Wegen erhaltenen 1-Phenylbutadiën gemacht haben, obwohl Liebermann ausdrücklich erwähnt, dass er das Destillat in einer stark gekühlten Vorlage aufgefangen habe. Der Schmelzpunkt des Dibromides war 94°, der des Tetrabromides 146° (Riiber 151°), ein zweites Tetrabromid vom Schmp. 76° konnte jedoch nicht erhalten werden. In Schwefelkohlenstofflösung wird nur die 2 Atomen entsprechende Menge Brom addirt.

Phenylbutadiën ist in Aether, Alkohol und Benzol in jedem Verhältniss klar löslich; es verändert sich aber oft nach wenigen Tagen und gibt dann opalescirende Lösungen, die nach längerem Stehen weisse Flocken abscheiden. Allmählich polymerisirt es sich zu einer dicken Masse, die in Alkohol und Aether unlöslich, in Benzol aber löslich ist.

Volumgewicht $\rho_4^{16} = 0.99202$. Brechungsindex $n_D^{16} = 1.6140$.

Molekularrefraction M_{Na} . Ber. $C_{10}H_{10}$ $\rho_4^{16} = 44.02$. Gef. 45.67.

1-Phenyl-buten-2 (*A*²-Butenyl-benzol),



In eine siedende Lösung von 12 g Phenylbutadiën in 150 ccm Alkohol wurden 12 g Natrium eingetragen. Nach Beendigung der Reaction wurde mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure versetzt und das sich abscheidende Oel durch Abheben und Ausäthern gewonnen. Nach sorgfältigem Waschen und Trocknen wurde es im Vacuum destillirt.

*A*²-Butenylbenzol ist ein dünnflüssiges, schwach nach Pilzen riechendes Oel, das unter 765 mm Druck constant bei 176° siedet. Siedepunkt unter 18 mm Druck 76°. Das Dibromid ist ein Oel.

¹⁾ Soeben erhalte ich Heft 8 der Berichte und ersehe daraus zu meiner Freude, dass Hr. Carl von der Heide (S. 2103) durch Verwendung von Methylmagnesiumbromid die Gewinnung des Phenylbutadiëns noch wesentlich verbessert hat. Dadurch ist auch das *A*²-Phenylbuten leicht zugänglich geworden, das in mancherlei Hinsicht zur Untersuchung anregt.

²⁾ Diese Berichte 33, 2400 [1900]. Auf die Möglichkeit einer Isomerie im Sinne der *cis*- und *trans*-Form hat bereits Liebermann hingewiesen.

³⁾ Diese Berichte 36, 4321 [1903]. Carl von der Heide giebt neuerdings ebenfalls Schmp. 146° für das Tetrabromid an. Diese Berichte 37, 2103 [1904].

0.182 g Sbst.: 0.4445 g CO₂, 0.1342 g H₂O.

C₁₀H₁₂. Ber. C 90.91, H 9.09.

Gef. » 90.73, » 9.13.

Volumgewicht $\frac{15}{4} = 0.8857$. Brechungsindex $n_D^{15^\circ} = 1.5109$.

Molekularrefraction M_{Na} . Ber. C₁₀H₁₂ $\frac{4}{4} = 44.45$. Gef. 44.58.

0.1667 g Sbst.: 0.2102 g AgBr.

C₁₀H₁₂Br₂. Ber. Br 54.91. Gef. Br 53.69.

Hr. Harries, der die Güte hatte, den Kohlenwasserstoff nach seiner Methode mit Ozon zu oxydiren, schrieb mir unterm 3.12. 03 darüber:

»3 g des Kohlenwasserstoffs wurden auf 6 g Wasser geschichtet und 3 Stunden ozonisirter Sauerstoff durchgeleitet; am Ende ist aller Kohlenwasserstoff zu Boden gesunken. Das Oel wurde abgehoben und mit Wasserdampf destillirt; es siedet im Vacuum unter 18 mm Druck bei 76—80° und bildet ein klares Liquidum von stechendem, aldehydartigem Geruch), das sich als fast reiner Phenyllessigaldehyd (Oxim, Schmp. 103.5°, erwies. Damit ist erwiesen, dass Ihr Phenylbuten erstens ganz einheitlich und zweitens die Constitution C₆H₅.CH₂.CH:CH₂, wie Sie vermutheten, besitzt.«

Oxydationsversuche mit Permanganat, die ich unter den verschiedensten Bedingungen vorher angestellt hatte, lieferten neben einem terpineolartig riechenden Oel als einzig fassbares Product Benzoësäure.

Umlagerung des *A*²-Phenyl-butens in *A*¹-Phenyl-buten.

Erhitzt man das Phenylbuten-2 mit alkoholischem Kali längere Zeit im Rohr auf 160—180°, so erhält man ein höher siedendes Oel, Sdp. 188°, das mit Brom sofort ein ausserordentlich gut kristallisirendes, festes Dibromid liefert. Dieses erwies sich identisch mit dem Dibromid des *A*¹-Phenylbutens, C₆H₅.CHBr.CHBr.CH₂.CH₃, das Perkin durch Addition von Brom an Butenylbenzol und Schramm durch directe Bromirung des *n*-Butylbenzols gewonnen hatte. Der erhaltene Kohlenwasserstoff liess sich nunmehr durch erneute Behandlung mit Natrium und Alkohol zu *n*-Butylbenzol reduciren. Die Umwandlung des Phenylbutadiens in *n*-Butylbenzol verläuft demnach folgendermaassen:

C₆H₅.CH:CH.CH:CH₂, $d_4^{16} = 0.9920$, $n_D = 1.614$, Sdp. unter Zersetzung,

C₆H₅.CH₂.CH:CH.CH₃, $d_4^{15} = 0.8857$, » 1.5109, » 176°,

C₆H₅.CH:CH.CH₂.CH₃, $d_4^{16} = 0.9124$, » 1.5414, » 189°,

C₆H₅.CH₂.CH₂.CH₂.CH₃, $d_4^{13.5} = 0.875$, » 1.494, » 180°.

Da sich über das Phenylbuten-1 keine genaueren Angaben in der Literatur fanden, so wurde dieses Styrol aus dem Butylol-(1¹)-benzol

dargestellt und auf sein Verhalten bei der Reduction geprüft. Es ging in normales Butylbenzol über.

1-Phenyl-buten-1 (Δ^1 -Butenyl-benzol),
 $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Zu einer Auflösung von 5 g Magnesium in 25 g Propyljodid und 100 g Aether wurden langsam 15 g Benzaldehyd gesetzt. Das Reactionsgemisch wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und dann zersetzt. Es bildet sich in nahezu quantitativer Ausbeute Phenyl-propyl-carbinol (Butylol-benzol), $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Farbloses, etwas dickflüssiges Oel von schwachem Geruch. Sdp. 110° (i. D.) bei 15 mm Druck, $d_4^{18} = 1.0212$.

0.2953 g Sbst.: 0.8634 g CO_2 , 0.2356 g H_2O .

$C_{10}H_{14}O$. Ber. C 80.00, H 9.33.

Gef. » 79.74, » 8.87.

Das Chlorid des Carbinols ist ein farbloses Oel, das unter Zersetzung bei 94° unter 20 mm Druck übergeht.

0.237 g Sbst.: 0.1813 g AgCl.

$C_{10}H_{13}Cl$. Ber. Cl 21.13. Gef. Cl 18.9.

Δ^1 -Butenyl-benzol entsteht durch Erhitzen des Chlorids mit Pyridin auf 125° . Es ist ein farbloses, scharf riechendes Oel, das bei $89-90$ (i. D.) unter 15 mm und bei 189° unter gewöhnlichem Druck übergeht.

0.2111 g Sbst.: 0.702 g CO_2 , 0.175 g H_2O .

$C_{10}H_{12}$. Ber. C 90.90, H 9.09.

Gef. » 90.69, » 9.21.

Volumgewicht $\frac{16}{4} = 0.9124$. Brechungsindex $n_D^{16} = 1.5414$.

Molekularrefraction M_{Na} . Ber. $C_{10}H_{12}$ $\frac{14}{4} = 44.5$. Gef. 45.3.

Δ^1 -Butenylbenzol zeigt mithin ein höheres spezifisches Gewicht, einen höheren Siedepunkt und ein grösseres Brechungsvermögen als die isomere Verbindung der Δ^2 -Reihe.

Natrium und Alkohol erzeugen *n*-Butyl-benzol, das bei 180° unter gewöhnlichem Druck überdestillirte.

Gefunden wurden:

Volumgewicht $\frac{13.5}{4} = 0.875$. Brechungsindex $n_D^{13.5} = 1.494$.

Molekularrefraction M_{Na} . Ber. $C_{10}H_{14}$ $\frac{13}{4} = 44.84$. Gef. 44.91.

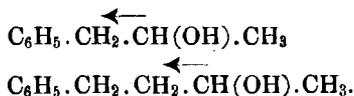
Ausser den Δ^2 -Butenylbenzol sind noch folgende Δ^2 -Styrole aus den entsprechenden $\Delta^{1,3}$ -Styrolenen gewonnen worden.

		Sdp.	D	n _D
1-Phenylpenten-2	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:$ $CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$	201 ⁰	0.8829 $\frac{27}{4}$	1.5034
1-Phenylhexen-2	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:$ $CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	108 ⁰ bei 16 mm	0.8889 $\frac{16}{4}$	1.5058
1-Phenyl-3-methylbuten-2	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$	114 ⁰ » 30 »	0.8901 $\frac{21.5}{4}$	1.5118
1-Phenyl-3-methylpenten-2	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:$ $C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$	120 ⁰ » 20 »	0.9014 $\frac{18}{4}$	1.5100
1-Phenyl-3-methylhexen-2	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:$ $C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	116 ⁰ » 16 »	0.9266 $\frac{18}{4}$	1.5211

Ueber diese Kohlenwasserstoffe wird später berichtet werden.

Directe Synthese von Δ^2 -Styrolen.

Da sich Doppelbindungen in der Richtung zum Benzolkern einstellen, ist es nöthig, zur Synthese der Δ^2 -Styrole 1³-Alkylol-benzole zu verwenden, da 1²-Alkylol-benzole Δ^1 -Styrole liefern:



Um derartige Carbinole zu erhalten, geht man zweckmässig vom Benzylaceton, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, aus.

1-Phenyl-buten-2, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$.

Benzylaceton wurde durch Verseifen des Benzylacetessigesters mit alkoholischem Kali dargestellt und über seine Bisulfitverbindung gereinigt.

Sdp. 115⁰ bei 13 mm, 235⁰ bei gewöhnlichem Druck.

$d_4^{21.7} = 0.9849$, $n_D = 1.511$ bei gleicher Temperatur.

Das Semicarbazon des Benzylacetons bildet sich leicht beim Stehen einer nach Thiele bereiteten Lösung von freiem Semicarbazid mit einer alkoholischen Lösung des Ketons. Die sich abscheidenden farblosen Blättchen wurden aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 142⁰.

0.1483 g Sbst.: 26 ccm N (16.5⁰, 760 mm).

$C_{11}H_{15}ON_3$. Ber. N 20.43. Gef. N 20.44.

Natrium und Alkohol führen Benzylaceton in 1³-Butylol-benzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, über. Das Carbinol ist etwas dickflüssiger als das Keton, zeigt aber sonst fast den gleichen Siedepunkt,

das gleiche spezifische Gewicht und den Brechungsexponenten des Ausgangsmateriales. Gefunden wurde:

Sdp. 236—238° (Sdp. des Ketons 235°). $d_4^{16.5} = 0.9899$, $n_{D16.5} = 1.517$.

Mit Phenylisocyanat verbindet sich das Carbinol leicht in der Kälte. Das Phenylurethan, farblose Nadeln aus Alkohol, schmilzt bei 113°.

0.1113 g Sbst.: 5.3 ccm N (14°, 750 mm).

$C_{17}H_{18}O_2N$. Ber. N 5.2. Gef. N 5.5.

Das 1³-Butylolbenzol unterscheidet sich durch diese Eigenschaften wesentlich von dem Producte, das Engler und Leist¹⁾ erhalten haben und das bei 80° schmelzen soll. Es ist vielleicht identisch mit dem neulich von Harries²⁾ bei der Reduction von Benzalacetoxim als Nebenproduct erhaltenen Oele. Mit Salzsäure und Pyridin liess sich das 3¹ Butylolbenzol in Δ^2 -Butenylbenzol überführen.

Gefunden wurde in völliger Uebereinstimmung mit dem aus Phenylbutadien³⁾ erhaltenen Producte: Sdp. 176—178°, $n_D = 1.5108$.

1-Phenyl-3-methyl-buten-2, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$.

Zu einer Auflösung von 2.4 g Magnesium und 16 g Jodmethyl in 50 g Aether wurden langsam 15 g Benzylacetone gefügt und das Reactionsgemisch dann noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es wurden so 10 g eines viscosen, terpeneolartig riechenden Oeles erhalten, das sich als das gesuchte Metho-(1³)-butylol-(1³)-benzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_3$, erwies. Sdp. 121° bei 13 mm, 126° bei 16 mm Druck (i. D.).

0.1174 g Sbst.: 0.3430 g CO₂, 0.1004 g H₂O.

$C_{11}H_{16}O$. Ber. C 80.4, H 9.8.

Gef. » 79.68, » 9.56.

Das Phenylurethan des Carbinols schmolz bei 143—144°. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden derben Nadeln.

0.1859 g Sbst.: 8.2 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{18}H_{21}O_2N$. Ber. N 4.94. Gef. N 4.97.

Salzsäure und Pyridin führen das Carbinol nach der Gleichung: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(Cl)(CH_3) \cdot CH_3 = HCl + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$ in 1-Phenyl-3-methyl-buten-2 über. Der Kohlenwasserstoff, der unter 15 mm Druck bei 92° (i. D.), bei gewöhnlichem Druck bei 205° destillirte, erwies sich als völlig identisch mit dem von Klages⁴⁾

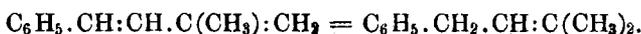
¹⁾ Diese Berichte 6, 255 [1872].

²⁾ Diese Berichte 36, 2999 [1903].

³⁾ Vergl. S. 2310 dieses Heftes.

⁴⁾ Diese Berichte 35, 2509 [1902].

durch Reduction des 1-Phenyl-3-methyl-butadiens-1.3 erhaltenen Amenyl-benzol, $C_{11}H_{14}$, dessen Constitution noch offen stand:



Die Identität ergab sich sowohl aus dem bereits beschriebenen Dibromid, Schmp. 66° , als auch aus der Bildung des Nitrosylchlorides, das beide Kohlenwasserstoffe gleichmässig leicht bilden, wenn man sie bei 0° in alkoholischer Lösung mit Aethylnitrit und Salzsäure behandelt. Schmelzpunkt des Nitrosylchlorides $146-147^\circ$; kleine Blättchen aus Chloroform oder Benzol, die in Alkohol und in Aether schwer löslich sind.

0.2758 g Sbst.: 16.1 ccm N (27° , 748 mm).

$C_{11}H_{14}NOCl$. Ber. N 6.61. Gef. N 6.32.

Ausserdem stimmen die physikalischen Constanten der Kohlenwasserstoffe genau überein:

Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{14}$ (Amenylbenzol).	1-Phenyl-3-methyl-buten-2.
Sdp. 205° , 114° bei 30 mm.	Sdp. 205° , 92° bei 15 mm.
$d_4^{21.5} = 0.8901$	$d_4^{18.3} = 0.891$.
$n_D = 1.5118$	$n_D = 1.5125$.
} M.-R. ber. 49.05.	
} » gef. 49.15.	

Zum Ueberfluss lassen sich beide Kohlenwasserstoffe noch durch Erhitzen mit alkoholischem Kali in das 1-Phenyl-3-methyl-buten-1



überführen, das mit Brom das bereits bekannte charakteristische Dibromid, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$, vom Schmp. 132° liefert.

Beide Kohlenwasserstoffe zerfallen schliesslich, wie mir Hr. Harries mittheilte, bei der Ozonbehandlung glatt in Phenyl-acetaldehyd und Aceton:



Die Umlagerung des Δ^2 -Styrols in das Δ^1 -Styrol geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180° nur langsam vor sich. Das Δ^1 -Styrol zeigt, wie später durch seine Synthese festgestellt wurde, nahezu denselben Siedepunkt. Es lässt sich aber der Fortschritt der Umwandlung daran erkennen, dass der Schmelzpunkt der Dibromide von 66° allmählich auf 128° steigt. Erst wenn das rohe Dibromid diesen Schmelzpunkt zeigt, ist die Umwandlung völlig beendet. Durch Erhitzen auf höhere Temperatur, durch Verwendung von Natriummethylat oder Kaliumalkoholat konnte die Umlagerung nicht erheblich beschleunigt werden. Natrium und Alkohol reduciren das Δ^1 -Styrol, im Gegensatz zum Δ^2 -Styrol, das völlig unverändert bleibt, zu Isoamylbenzol,



Synthese des 1-Phenyl-3-methyl-butens 1, $C_6H_5.CH:CH.CH(CH_3)_2$.

Das Styrol entsteht in geringer Ausbeute neben Phenylisobutylcarbinol bei der Einwirkung von Isobutyljodidmagnesium auf Benzaldehyd. Besser erhält man es, wenn man von Isovalerylbenzol, $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$, ausgeht.

Isovalerylbenzol wurde nach der Vorschrift von Claus¹⁾ dargestellt. Das Rohöl wurde im Vacuum destillirt und dann mit Natrium und Alkohol zum Phenyl-isobutyl-carbinol, $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH(CH_3)_2$, reducirt.

Das Carbinol ist ein dickflüssiges, nahezu geruchloses Oel, das bei 126° unter 21 mm Druck siedet. Spec. Gew. = 0.9567 bei 17°/40°.

0.1381 g Sbst.: 0.4058 g CO₂, 0.1342 g H₂O.

$C_{11}H_{16}O$. Ber. C 80.49, H 9.75.

Gef. » 80.15, » 10.87.

Das Chlorid des Carbinols liefert beim Erhitzen mit Pyridin auf 125° unter Salzsäureverlust das 1-Phenyl-3-methyl-buten, einen dünnflüssigen, in der Wärme schwach citronenartig riechenden Kohlenwasserstoff, der von 102—103° unter 26 mm und bei 207° unter 757 mm Druck unzersetzt siedet.

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{14.5} = 0.8903 \\ n_D = 1.5248 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{M.-R. ber. 49.05.} \\ \text{» gef. 50.24.} \end{array}$$

Das Dibromid schmolz scharf bei 128°.

0.1526 g Sbst.: 0.1868 g AgBr.

$C_{11}H_{14}Br_2$. Ber. Br 52.28. Gef. Br 52.1.

Der Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem von Schramm²⁾ beschriebenen Isoamerylbenzol³⁾. Durch Reduction mit Natrium und

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 489.

²⁾ Ann. d. Chem. 218, 393.

³⁾ Inzwischen ist der Kohlenwasserstoff auch von Kunckell aus dem α -Chlor- β -bromisoamerylbenzol, diese Ber. 37, 1088 [1904], dargestellt worden. Leider fehlt die erforderliche Uebereinstimmung. Kunckell findet Sdp. 201°; vergl. das von mir über diesen Punkt bereits beim Propenylbenzol Gesagte (diese Ber. 36, 2574 [1903]). Dass Hr. Kunckell, wie er ausdrücklich hervorhebt (diese Ber. 36, 3034 [1903]), sich in einigen Fällen (Propenyltoluol) mit mir in Uebereinstimmung befindet, beruht auf der oft stark, oft weniger stark vorhandenen Neigung der Styrole, in Benzolkohlenwasserstoffe überzugehen. Im letzteren Falle können die Kunckell'schen Styrole rein sein, obwohl sie unter der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs — also unter sehr ungünstigen Bedingungen — entstehen. Wenn Hr. Kunckell aber schreibt: »Zum Schluss möchte ich noch bemerken, dass es doch sehr unwahrscheinlich ist, aus dem Benzol nach einer allgemeinen Reaction einen unreinen Kohlenwasserstoff zu erhalten, während man bei den Homologen des Benzols zu reinen Derivaten gelangt«, so habe ich darauf zu erwidern, dass ich über die Wirkung der die Homologie bedingenden Alkyle anderer Ansicht bin und mich z. Z. damit beschäftige, gerade diesen Einfluss zu prüfen. A. Klages.

Alkohol liefert er Isoamylbenzol, das durch Ausschütteln mit Permanganat gereinigt wurde.

Für das Isoamylbenzol wurden folgende Daten ermittelt. Sdp. 198—199° (i. D.) bei 757 mm Druck.

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{15.6} = 0.8627 \\ n_D = 1.4867 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{M.-R. ber. 49.44.} \\ \text{» gef. 49.31.} \end{array}$$

1-Phenyl-3-methyl-penten-2, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2H_5 \end{array}$.

15 g Benzylaceton wurden allmählich zu einer aus 2.4 g Magnesium, 16 g Jodäthyl und 50 g Aether bereiteten Lösung gesetzt und das Gemisch dann noch 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Zersetzen mit Eis und verdünnter Schwefelsäure wurden 13 g eines constant bei 129—130° unter 13 mm Druck siedenden Oeles erhalten, das sich als das erwartete tertiäre Carbinol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_2H_5$, erwies. Metho-(1³)-pentylol-(1³)-benzol ist ein viscoses Oel vom spec. Gew. 0.9690 bei 15.3°. Mit Phenylisocyanat vereinigt es sich in der Kälte zu einem Phenylurethan vom Schmp. 94—95°.

0.0998 g Sbst.: 4.2 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{19}H_{23}O_2N$. Ber. N 4.71. Gef. N 4.78.

Das Chlorid des Carbinols (22 g) lieferte beim Erhitzen mit Pyridin auf 125° das 1-Phenyl-methyl-penten (16 g), ein farbloses, dünnflüssiges Oel, das unter 15 mm Druck bei 103—104° constant überging. Sdp. 226° (i. D.) bei 749 mm. Durch Natrium und Alkohol ist der Kohlenwasserstoff nicht weiter reducierbar, wie durch eingehende Versuche, deren Aufzählung ich hier unterlassen will, festgestellt wurde.

Volumgewicht $\frac{18}{4} = 0.9004$. Brechungsindex $n_D^{18} = 1.5100$.

Molekularrefraction M_{Na} . Ber. $C_{12}H_{16} \sqrt[4]{4} 53.65$. Gef. 53.25.

Das Nitrosylchlorid scheidet sich aus einer auf 0° abgekühlten Lösung des Styrols in Aethylnitrit auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure aus. Es krystallisiert aus absolutem Alkohol in glänzenden, lichtbrechenden Nadeln, die bei 140—141° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. In Alkohol, Aether und Ligroin ist das Nitrosochlorid schwer löslich, leichter löst es sich in Chloroform.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.