

0.1649 g Sbst.: 0.1392 g AgJ.

$C(NO_2)_3J$. Ber. J 45.82. Gef. J 45.60.

Hellgelbe Blättchen, äusserst löslich in allen organischen Lösungsmitteln, schwerer in Gasolin, nicht in Wasser. Zersetzt sich rasch beim Aufbewahren.

408. August Klages und Karl Klenk: Versuche zur Synthese des Phenylallens.

(Eingegangen am 10. Juli 1906.)

Von Derivaten des Phenylallens sind bisher nur das Trimethoxyphenylallen¹⁾ und Tetraphenylallen²⁾ bekannt geworden. Wir beabsichtigten, das Phenylallen herzustellen und untersuchten daher den Zimmtalkohol, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot OH$, und den α -Phenylallylkohol, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH:CH_2$, auf sein Verhalten gegenüber wasserabspaltenden Mitteln.

Zimmtalkohol, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot OH$.

Behandelt man Zimmtalkohol direct oder in ätherischer Lösung mit Phosphorsäureanhydrid oder erwärmt ihn mit glasiger Phosphorsäure, Chlorzink oder Aetzbaryt, so geht er in hochsiedende, nicht näher untersuchte Oele über. Behandelt man ihn mit Salzsäuregas in der Kälte, so entsteht das Chlorid des Zimmtalkohols, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2Cl$, das in der Literatur³⁾ als ein bei -19° nicht erstarrendes Oel geschildert wird, welches sich mit Brom zu dem sogenannten Stycerinchloridbromhydrin vom Schmp. 96.5° vereinigen soll. Das von uns erhaltene Chlorid des Zimmtalkohols ist ein farbloses, lichtbrechendes Oel von normaler Zusammensetzung, das unter 18 mm Druck bei 120° und unter 22 mm Druck bei $125-126^\circ$ unzersetzt siedet und ein spec. Gewicht von 1.1014^{15} besitzt. Mit Brom liefert es, entsprechend der noch vorhandenen Aethylendoppelbindung, ein Dibromid, das aus Alkohol in farblosen, stark glänzenden Blättchen krystallisirt, die scharf bei $104-105^\circ$ schmelzen.

Stellt man das Styrylchlorid, C_9H_9Cl , nach den Angaben der Literatur durch Sättigen des Zimmtalkohols mit Salzsäuregas und darauf folgendes Erhitzen im Rohr auf 100° her, so liefert auch

¹⁾ A. Klages, diese Berichte 37, 2305 [1904].

²⁾ Vorländer und Siebert, diese Berichte 39, 1024 [1906].

³⁾ Beilstein, Handbuch d. organ. Chem. II, 1070.

dieses Chlorid ein Dibromid, das zunächst unscharf, aber nach zweimaligem Umkrystallisiren ebenfalls bei 104—105° schmilzt:

0.169 g Sbst.: 0.152 g AgCl.

C_9H_9Cl . Ber. Cl 23.23. Gef. Cl 22.9.

0.177 g Sbst.: 0.2956 g AgCl + AgBr.

$C_9H_9Br_2Cl$. Ber. BrCl 62.82. Gef. BrCl 62.55.

Durch Erhitzen mit Pyridin lässt sich dem Chlorid 1 Mol. Salzsäure im Sinne der Gleichung:



nicht entziehen. Kocht man 1 Mol. des Chlorides mit 2 Mol. Pyridin einige Stunden unter Rückfluss, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer hygroskopischen Krystallmasse des Pyridiniumchlorides, die sich durch Abpressen auf Thon in Form farbloser, glänzender Blättchen gewinnen lässt. Das Pyridiniumchlorid ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich, mit Kalilauge entsteht eine gelbe, amorphe Fällung der freien Base, die sich in verdünnter Salzsäure leicht löst. Die frisch gefällte Base löst sich mit gelblicher Farbe leicht in Aether und Benzol, verliert diese Eigenschaft jedoch nach einiger Zeit, da sie anscheinend durch den Sauerstoff der Luft tiefgreifend zersetzt wird. Das Chlorid giebt mit Platinchlorid einen eigelben, mit Goldchlorid einen öligen, dann krystallin werdenden, gelben Niederschlag. Mit Quecksilberchlorid bildet sich ein farbloser, dicker Krystallbrei, der aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirt.

In der Erwartung, dass das Bromid des Zimmtalkohols mehr Neigung zur Halogenwasserstoffabspaltung zeigen würde, wurde dieses durch Eintragen von 12 g Zimmtalkohol in 100 g auf 0° gekühlten Eisessig-Bromwasserstoff dargestellt. Es entstand zunächst eine klare Lösung, aus der sich aber nach 8-stündigem Stehen ein farbloses, schweres Oel abschied. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen, das Bromid ausgeäthert und nach sorgfältigem Waschen und Trocknen im Vacuum destillirt. Es ging als farbloses Oel unter 22 mm Druck bei 103° constant über, erstarrte aber bald zu grossen, tafelförmigen Krystallen, die bei 34° schmolzen.

0.1581 g Sbst.: 0.1500 g AgBr.

C_9H_9Br . Ber. 40.61. Gef. 40.38.

Mit Brom lieferte es das in farblosen, langen Nadeln krystallisirende 1¹.1².1³-Tribromopropylbenzol, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2Br$, für das wir den Schmp. 128° ermittelten (in der Literatur als Styce-*r*intribromhydrin beschrieben, Schmp. 124°).

Mit Pyridin liess sich diesem Bromid auch bei 140° kein Bromwasserstoff entziehen; alkoholisches Kali lieferte zwar bei 130° im

Rohre ein bromfreies Product, das sich aber als der Aethyläther des Zimmtalkohols, $C_6H_5.CH:CH.CH_2.O.C_2H_5$, erwies. Farbloses, schwach riechendes Oel. Sdp. 231—232°.

0.1850 g Sbst.: 0.5533 g CO_2 , 0.1436 g H_2O .

$C_{11}H_{14}O$. Ber. C 81.48, H 8.64.

Gef. » 81.58, » 8.68.

α -Phenylallylalkohol, $C_6H_5.CH(OH).CH:CH_2$.

Zu einer aus 86 g Brombenzol und 13.5 g Magnesium bereiteten Grignard-Lösung wurden 25 g Acrolein langsam hinzugesetzt. Die Flüssigkeit, die zunächst klar blieb, schied beim Erwärmen auf dem Wasserbade nach etwa 15 Minuten einen dicken Salzbrei aus. Das Reactionsproduct wurde in der üblichen Weise mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und die ätherische Lösung nach sorgfältigem Trocknen im Vacuum destillirt. Bei 106° unter 18 mm Druck destillirten 20 g eines farblosen Oeles über, das unter 746 mm Druck bei 214° constant siedete. Ein zweiter Versuch mit 40 g Acrolein ergab 50 g des Carbinols, Sdp. 114° bei 25 mm. α Phenylallylalkohol ist ein geruchloses Oel, von der Consistenz des Glykols, das sich durch einen ätzend süßlichen Geschmack auszeichnet, der dem des Phenols täuschend ähnlich ist.

0.1875 g Sbst.: 0.5542 g CO_2 , 0.1315 g H_2O .

$C_9H_{10}O$. Ber. C 80.6, H 7.46.

Gef. » 80.6, » 7.84.

$d_4^{15.5} = 1.027$	} Mol.-Refr. Ber. 42.36.
$n_D^{15} = 1.5406$	

Das Carbinol entfärbt prompt Brom in Schwefelkohlenstoff.

0.1084 g verbrauchten 0.12 g Brom in 16 g Schwefelkohlenstoff. Gegen Ende der Reaction trat Bromwasserstoffentwicklung auf.

Ber. für 2 Atome Brom 54.42.

Gef. » 2 » » 52.54.

Arbeitet man statt in verdünnter in concentrirter Lösung mit Brom, oder versetzt man das Carbinol mit einem Ueberschuss von Brom, so bildet sich als Hauptproduct ein Tribromid. Neben normaler Addition tritt gleichzeitig ein Ersatz der Hydroxylgruppe durch Brom ein. Es entsteht eine Substanz vom Schmp. 126°, die nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bei 128° schmilzt. Sie ist mit dem bereits erwähnten Tribromopropylbenzol identisch.

Mit Salzsäuregas entsteht in ätherischer Lösung α -Chlorallylbenzol, $C_6H_5.CHCl.CH:CH_2$, ein farbloses Oel von intensivem Geruch, das sich mit zwei Bromatomen zu 1¹.Chloro-1².1³-dibromopropylbenzol, $C_6H_5.CHCl.CHBr.CH_2Br$, vereinigt. Das Dibromid schmilzt bei 104°.

0.2505 g Sbst.: 0.4147 g AgCl + AgBr.

C_9H_9ClBr . Ber. BrCl 62.55. Gef. BrCl 62.31.

Mit Eisessig-Bromwasserstoff bildet sich α -Bromallylbenzol, ein farbloses, die Augen reizendes Oel, das in Eis zu Krystallen erstarrt. Alkoholisches Kali verwandelt α -Bromallylbenzol bei 120° in den Aethyläther des α Phenylallylalkohols, $C_8H_8 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH:CH_2$, ein farbloses, schwach fruchtartig riechendes Oel. Sdp. $203-205^\circ$ unter 755 mm Druck.

0.1789 g Sbst.: 0.5189 g CO_2 , 0.1447 g H_2O .

$C_{11}H_{14}O$. Ber. C 81.48, H 8.64.

Gef. » 79.12, » 9.05.

Sowohl dem Chlorid wie dem Bromid des α -Phenylallylalkohols liess sich durch Kochen mit Pyridin kein Halogenwasserstoff entziehen. Beim Erhitzen unter Druck auf 150° trat wohl Abscheidung von halogenwasserstoffsauerm Pyridin ein, aber beim Verarbeiten des Reactionsproductes konnten, ausser dunkel gefärbten Schmieren, keinerlei Producte erhalten werden, die Kohlenwasserstoff-Eigenschaften aufwiesen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

409. Franz Fischer und Hans Marx: Ueber den Nachweis des Ozons mit Tetramethyl-*p*-diamidodiphenylmethan.

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Juli 1906.)

Zum sichern Nachweis des Ozons und besonders zu seiner Unterscheidung von Stickoxyden bei grosser Verdünnung der Gase haben wir nach dem Vorgang von Clement¹⁾ Papier verwendet, das nach Angabe von Arnold und Mentzel²⁾ mit einer alkoholischen Lösung von Tetramethyl-*p*-diamidodiphenylmethan getränkt war.

Wir hatten dieses Papier bisher kurz Tetrabasenpapier genannt, werden uns aber in Zukunft auf Vorschlag des Hrn. Arnold³⁾ hin des Ausdrucks »Tetramethylbase« bzw. »Tetramethylbasenpapier« bedienen.

¹⁾ Clement, Ann. Phys. 14, 334 [1901].

²⁾ Arnold und Mentzel, diese Berichte 35, 1324 [1902].

³⁾ Arnold, diese Berichte 39, 1528 [1906].