

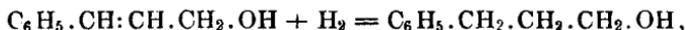
jedoch bei einer derartigen Einwirkung tiefgehende Invertirung hervorgerufen, sodass niemals ein reiner Kohlenwasserstoff zu erhalten ist. Auch in vorliegendem Falle konnten wir nachweisen, dass z. B. dem Perkin'schen inactiven und activen Terpen  $\mathcal{A}^{3,8(9)}$  grosse Mengen Terpinen beigemischt waren. Auf diese Weise dürften sich unsere abweichenden Resultate in den physikalischen Daten hinreichend erklären.

Berlin, Ende Juni 1906.

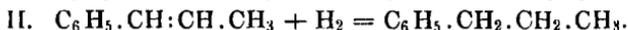
#### 415. August Klages: Ueber die Reduction aromatischer Carbinole.

(Eingegangen am 11. Juli 1906.)

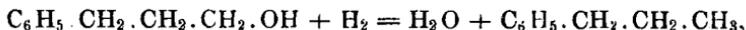
Bei der Reduction aromatischer Aldehyde und Ketone sind neben Carbinolen vereinzelt auch Kohlenwasserstoffe beobachtet worden. Es hängt das wesentlich von der Art des Reduktionsmittels ab. Benzophenon z. B. liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig vorwiegend Benzhydrol, während Natrium und Alkohol glatt Diphenylmethan erzeugen. Der Zimmtalkohol der nach Rügheimer<sup>1)</sup> mit Zinkstaub-Eisessig in Phenylpropylalkohol übergeht:



wird hingegen durch Natrium und Alkohol zu einem Kohlenwasserstoffgemisch reducirt, das aus Propylbenzol und Propenylbenzol zusammengesetzt ist.



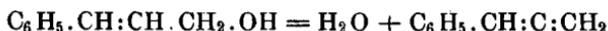
Das Propylbenzol ist bei dieser Reaction nicht das Reduktionsproduct des primär entstehenden Phenylpropylalkohols:



sondern entsteht nach der Gleichung II durch Reduction des Propenylbenzols. Der Phenylpropylalkohol ist, wie der Phenyläthylalkohol und alle primären aromatischen Alkohole, deren Hydroxylgruppe dem Benzolkern nicht benachbart ist, völlig beständig gegen Natrium und Alkohol. Es ist ausschliesslich die Nachbarschaft der Doppelbindung, die diesen directen Ersatz der Hydroxylgruppe im Zimmtalkohol durch Wasserstoff zulässt. Die Folgerung, dass der Benzylalkohol, dessen Hydroxylgruppe einer Benzoldoppel-

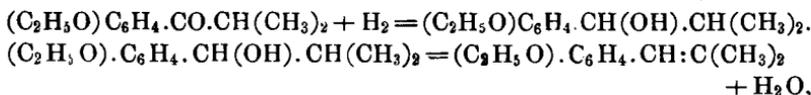
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 172, 122.

bindung benachbart ist, demnach durch Natrium und Alkohol leicht zu Toluol reducierbar sein müsse, erwies sich als völlig richtig. — Die Annahme, dass der Bildung des Propenylbenzols eine Wasserabspaltung im Sinne der Gleichung



vorausginge, ist wegen der geringen Neigung des Zimmtalkohols, Wasser abzuspalten, wenig wahrscheinlich.

Trotzdem giebt es Fälle, bei denen das bei der Reduction sich bildende Natriumalkoholat wasserabspaltend wirkt. Es lässt sich das sicher constatiren, wo die entstandenen Producte durch den nasirenden Wasserstoff nicht weiter verändert werden. Bei der Reduction des Isobutyrylphenetols<sup>1)</sup> entsteht z. B. ausschliesslich Isobutenylphenetol:

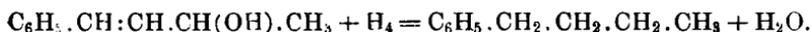


das als Styrol der Gruppierung  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CR}_2$  durch Wasserstoff nicht weiter reducirt wird<sup>2)</sup>.

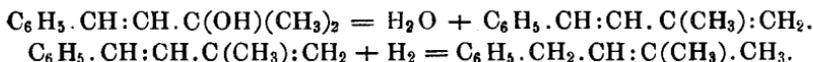
Das secundäre Butenylol benzol,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}.\text{CH}_3$ , liefert bei der Reduction vorwiegend  $\Delta^2$ -Butenylbenzol neben Butylbenzol. Die Bildung dieses  $\Delta^2$ -Styrols lässt sich nur erklären, wenn man zunächst Wasserabspaltung und dann Reduction des entstandenen Phenylbutadiëns annimmt, denn das durch Reduction der Doppelbindung möglicherweise entstehende gesättigte Carbinol,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_3$ , wird durch Natrium und Alkohol nicht verändert. Ob das in geringer Menge auftretende Butylbenzol hingegen durch Umlagerung des  $\Delta^2$ -Butenylbenzols zu  $\Delta^1$ -Butenylbenzol und Reduction des Letzteren entsteht,



lässt sich mit Sicherheit nicht entscheiden, da der directe Ersatz der Hydroxylgruppe des Carbinols durch Wasserstoff denselben Effect bewirken würde:



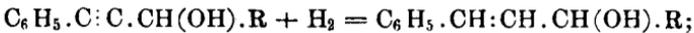
Besonders deutlich zeigt sich die wasserabspaltende Wirkung des Natriumalkoholats bei der Reduction des Methobutenylol-benzols,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ . Das Carbinol liefert fast ausschliesslich  $\Delta^2$ -Methobutenylbenzol, im Sinne folgender Gleichung:



<sup>1)</sup> Steiner, Dissertat., Heidelberg 1902.

<sup>2)</sup> A. Klages, diese Berichte 37, 1721 [1904].

Die Untersuchung ist dann noch auf eine Anzahl von Carbinolen mit dreifacher Bindung vom Typus  $C_6H_5.C:C.CH(OH).R$  ausgedehnt worden, die nach der Grignard'schen Reaction aus Phenylpropargylaldehyd bezw. aus  $\alpha$ -Bromzimmtaldehyd dargestellt wurden. Bei der Reduction liefern diese Carbinole  $\Delta^1$ -Styrole. Es findet ein directer Ersatz der der Acetylenbindung benachbarten Hydroxylgruppe durch Wasserstoff nicht statt, denn der entstehende Acetylenkohlenwasserstoff,  $C_6H_5.C:C.CH_2.R$ , müsste in diesem Falle  $\Delta^1$ -Butenylbenzol oder *n*-Butylbenzol liefern. Der Wasserstoff greift vielmehr zunächst die dreifache Bindung an:



es entstehen Carbinole aus der Reihe des  $\Delta^1$ -Butenylolbenzols, die dann wie oben beschrieben durch Natrium und Alkohol weiter verändert werden.

### Experimenteller Theil.

Gemeinschaftlich bearbeitet mit Ernst Lauck und Karl Gieser.

Es wurden folgende Carbinole mit der gleichen Gewichtsmenge Natrium und der 10 fachen Menge absoluten Alkohols in der Siedehitze reducirt:

$C_6H_5.CH_2.OH$ (12 g)	. . . . .	$C_6H_5.CH_3$ (5.5 g),
$C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$	. . . . .	unverändert,
$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.OH$	. . . . .	unverändert,
$(C_6H_5)_2CH.OH$ (6 g)	. . . . .	$(C_6H_5)_2CH_2$ (4.5 g),
$(C_6H_5)(CH_3)CH.OH$	. . . . .	unverändert, kleine Mengen von Aethylbenzol,
$(C_6H_5)_2(CH_3)C.OH$	. . . . .	unverändert,
$(C_6H_5)(CH_3)_2C.OH$	. . . . .	unverändert,
$(C_6H_5.CH_2)_3C.OH$	. . . . .	unverändert.

### Zimmtalkohol, $C_6H_5.CH:CH.CH_2.OH$ .

25 g Zimmtalkohol wurden mit 25 g Natrium und Alkohol reducirt. Die zu Beginn der Einwirkung auftretende Braunfärbung verschwand gegen Ende der Reaction. Das Reactionsgemisch wurde in Wasser gegossen, mit Kohlensäure neutralisirt, und der Alkohol mittels eines Aufsatzes abdestillirt. Das auf der wässrigen Salzlösung schwimmende Oel wurde abgehoben und destillirt. Die ganze Menge ging zwischen 156—161° über, die Hauptmenge 15 g bei 158 - 159°. Das farblose, dünnflüssige Oel war gegen Permanganat unbeständig und entfärbte Brom. Es wurde mit 1 L 3-proc. Kaliumpermanganatlösung einige Stunden durchgeschüttelt, dann aus der mit schwefliger

Säure entfärbten Lösung ausgeäthert. Der ätherischen Lösung liessen sich durch Ausschütteln mit Soda 2.1 g Benzoësäure entziehen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb reines Propylbenzol zurück.

Zimutalkohol liefert daher bei der Reduction ein Gemisch von Propenyl- und Propylbenzol:



$\alpha$ -Phenylallylalkohol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ .

15 g Phenylallylalkohol<sup>1)</sup> wurden mit 15 g Natrium und Alkohol reducirt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser versetzt und wie oben weiter verarbeitet. Durch Ausäthern liessen sich 11 g eines dünnflüssigen, intensiv riechenden Oeles isoliren, das von 158—160° unter 750 mm siedete und Brom energisch entfärbte.

$$\left. \begin{array}{l} n_D^{12} = 1.4979 \\ d_4^{12} = 0.8731 \end{array} \right\} \text{Mol.-Refr. } \text{C}_9\text{H}_{10} \overline{4}. \text{ Ber. } 39.84. \\ \text{Gef. } 39.63.$$

Das mit einem Ueberschuss von Brom in Schwefelkohlenstofflösung dargestellte Dibromid war ein Oel.

0.2616 g Sbst.: 0.3373 g AgBr.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2$ . Ber. Br 57.56. Gef. Br 54.87.

Da das Bromid einen zu geringen Bromgehalt zeigte, so lag trotz der stimmenden Werthe der Mol.-Refraction ein Kohlenwasserstoffgemisch vor, das vorwiegend aus Allylbenzol mit wenig Propylbenzol bestand. Es mussten also je nach der Menge des angewandten Natriums und der Dauer der Reaction Kohlenwasserstoffe wechselnder Zusammensetzung entstehen. Es zeigte sich, dass bei Anwendung der doppelten Menge Natrium oder bei erneuter Reduction der Kohlenwasserstoffe mehr Propylbenzol gebildet wird. Als das obige Product nochmals reducirt wurde, ergab sich folgendes:

$\text{C}_9\text{H}_{10}$  Sdp. 156°,  $n_D^{14} = 1.5007$ ,  $d_4^{14} = 0.8784$ .

0.1369 g Sbst.: 0.1649 g AgBr.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2$ . Gef. Br 51.26.

Ein anderer Versuch, der mit 15 g Carbinol und 30 g Natrium durchgeführt wurde, ergab ein Kohlenwasserstoffgemisch von ähnlicher Zusammensetzung. Sdp. 158—160°.

0.2259 g Sbst.: 0.2802 g AgBr.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2$ . Ber. Br 57.56. Gef. Br 52.78.

$\alpha$ -Phenylallylalkohol liefert demnach folgende Reductionsproducte:



<sup>1)</sup> Klages und Klenk, dieses Heft S. 2554.

Das Propylbenzol entsteht bei dieser Reaction durch die umlagernde Wirkung des Natriumalkoholates; Allylbenzol geht als  $\Delta^2$  Styrol in das Propenylbenzol über:



und dieses wird dann zu Propylbenzol reducirt. Das lässt sich leicht zeigen, wenn man das erhaltene Gemisch von Allyl- und Propylbenzol mit alkoholischem Kali im Rohr auf  $130^\circ$  erhitzt. Es sinkt das spec. Gewicht, der Brechungscoefficient und der Siedepunkt:

$$\text{gef. Sdp } 155-156^\circ, n_D^{17} = 1.4982, d_4^{17} = 0.8533,$$

und das Oel liefert jetzt ohne weiteres das charakteristische Dibromid des Propenylbenzols vom Schmp.  $67^\circ$ .

Buten-(1<sup>1</sup>)-ylol-(1<sup>3</sup>)-benzol,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ .

Das Carbinol ist s. Z. von Klages aus Zimmtaldehyd und Jodmethylmagnesium dargestellt worden. Bei der Wiederholung dieser Versuche haben sich Schwierigkeiten ergeben. Sicher gelingt die Darstellung, wenn man Brommethylmagnesium anwendet und das Reactionsproduct mit eiskalter Chlorammoniumlösung zersetzt. Gefunden wurde Sdp.  $131^\circ$  bei 12 mm Druck. Ausbeute aus 30 g Zimmtaldehyd durchschnittlich 21–23 g.

21 g des Carbinols wurden mit 20 g Natrium und Alkohol reducirt. Es entstand ein Kohlenwasserstoffgemisch, das von  $61-67^\circ$  unter 11 mm Druck destillirte. Daraus liess sich eine Fraction Sdp.  $65^\circ$  bei 11 mm Druck isoliren, die nahezu reines  $\Delta^3$ -Butenylbenzol<sup>1)</sup> war.

$$n_D^{17} = 1.5078 \quad d_4^{17} = 0.8878.$$

Mit Brom entsteht ein öliges Dibromid.

0.1726 g Sbst.: 0.2196 g AgBr.

$C_{11}H_{12}Br$ . Ber. Br 54.79. Gef. Br 54.14.

Der Vorlauf, der wiederholt mit Permanganatlösung behandelt wurde, lieferte schliesslich ein farbloses Oel, von dem Siedepunkt und den Eigenschaften des *n*-Butylbenzols.

Penten-(1<sup>1</sup>)-ylol-(1<sup>3</sup>)-benzol,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

Zu einer Lösung, die aus 7 g Magnesium, 33 g Aethylbromid und 100 g Aether bereitete war, wurden langsam 30 g Zimmtaldehyd in 100 g Aether gefügt. Das Reactionsproduct wurde mit Eis und Chlorammonium zersetzt. Das Carbinol ist ein farbloses, zähflüssiges Oel, das unter 11.5 mm Druck bei  $138^\circ$  siedet. Ausbeute 24.5 g

0.1682 g Sbst.: 0.5020 g  $CO_2$ , 0.128 g  $H_2O$ .

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

Gef. » 81.39, » 8.53.

<sup>1)</sup> A. Klages, diese Berichte 37, 2311 [1904].

Mit Natrium und Alkohol entsteht ein farbloses, leicht bewegliches Oel von eigenthümlichem Geruch, das bei 80° unter 12 mm Druck siedet. Es ist reines  $\Delta^2$ -Pentenylbenzol,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

0.1892 g Sbst.: 0.6252 g  $CO_2$ , 0.1746 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{14}$ . Ber. C 90.41, H 9.58.

Gef. » 90.12, » 10.32.

$n_D^{16} = 1.5059$  } Mol.-Ref. Ber. 49.05.  
 $d_4^{16} = 0.8837$  } Gef. 48.97.

Mit Brom entsteht ein öliges Dibromid.

0.1896 g Sbst.: 0.2328 g AgBr.

$C_{11}H_{14}Br_2$ . Ber. Br 52.28. Gef. Br 52.26.

Erhitzt man 5 g des Kohlenwasserstoffs mit 5 g Aetzkali und 10 g absolutem Alkohol einen Tag in der Bombe auf 150°, so lagert sich das  $\Delta^2$ - in  $\Delta^1$ -Pentenylbenzol,  $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , um. Der erhaltene Kohlenwasserstoff besitzt folgende Eigenschaften. Sdp. 82° bei 9 mm.  $n_D^{15} = 1.5139$ ,  $d_4^{15} = 0.892$ .

Das Dibromid ist fest, schmilzt bei 61° und krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen.

0.1942 g Sbst.: 0.2402 g AgBr.

$C_{11}H_{14}Br_2$ . Ber. Br 52.28. Gef. Br 52.63.

Nach der Art der Darstellung ist es nicht ausgeschlossen, dass der Kohlenwasserstoff noch eine kleine Menge der  $\Delta^2$ -Verbindung enthält.

Metho-(1<sup>3</sup>)-buten-(1<sup>1</sup>)-ylol-(1<sup>3</sup>)-benzol,

$C_8H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot C(OH)(CH_3)_2$ .

Das Carbinol lässt sich leicht darstellen, wenn man in eine aus 6 g Magnesium und Brommethyl bereitete ätherische Lösung von Brommethylmagnesium 30 g Benzylidenaceton einträgt und die klare, gelblich gefärbte Lösung auf ein Gemisch von Eis und Chlorammonium gießt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Glaubersalz destillirt das Carbinol fast ohne Vorlauf unter 11 mm Druck von 123–124° als ein farbloses, viscoses Oel über, das alsbald zu Krystallen erstarrt. Schmelzpunkt der auf Thon abgepressten Krystalle 38.5°.

0.1530 g Sbst.: 0.4570 g  $CO_2$ , 0.1173 g  $H_2O$ .

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

Gef. » 81.47, » 8.59.

10 g des Carbinols wurden mit 20 g Natrium und Alkohol reducirt. Es resultirten 6 g eines farblosen, dünnflüssigen Oeles, Sdp. 83° bei 11 mm, das sich mit Brom zu einem festen Dibromid vom Schmp. 68°

vereinigte und sich dadurch als das bereits von Klages<sup>1)</sup> beschriebene 1-Phenyl-3-Methylbuten-2,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C : C(CH_3)CH_3$ , erwies.

$$\begin{array}{l} n_D^{15} = 1.5115 \\ d_4^{15} = 0.8944 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} n_D^{15} \\ d_4^{15} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{Mol.-Ref. Ber. 49.05.} \\ \text{Gef. 48.94.} \end{array}$$

0.1774 g Sbst.: 0.5832 g  $CO_2$ , 0.1534 g  $H_2O$ .

$$\begin{array}{l} C_{14}H_{14}. \text{ Ber. C 90.41, H 9.59.} \\ \text{Gef. } \gg 89.66, \gg 9.67 \end{array}$$

Metho-(1<sup>3</sup>)-penten-(1<sup>1</sup>)-ylol-(1<sup>3</sup>)-benzol,  
 $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

Zu einer aus 6 g Magnesium, 100 ccm Aether und 30 g Aethylbromid bereiteten Grignard-Lösung werden 30 g Benzylidenacetone, in 100 ccm Aether gelöst, hinzugefügt. Das Gemisch wird mit Eis und Chlorammonium zersetzt. Das Carbinol destillirte unter 11 mm Druck bei 124—125° über. Es ist ein farbloses, zähflüssiges Oel. Ausbeute 20 g.

0.1510 g Sbst.: 0.4516 g  $CO_2$ , 0.1222 g  $H_2O$ .

$$\begin{array}{l} C_{12}H_{16}O. \text{ Ber. C } \cdot 81.81, \text{ H } 9.09. \\ \text{Gef. } \gg 81.57, \gg 9.08. \end{array}$$

$$\begin{array}{l} n_D^{17} = 1.5137 \\ d_4^{17} = 0.9645 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} n_D^{17} \\ d_4^{17} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{Mol.-Ref. Ber. 55.18.} \\ \text{Gef. 54.94.} \end{array}$$

Durch Natrium und Alkohol wird dieses Carbinol merkwürdigerweise nicht reducirt. 8 g des Carbinols wurden zuerst mit 8 g Natrium und dann nochmals mit 25 g Natrium reducirt. Sdp. 125° bei 12 mm, spec. Gewicht und Brechungsexponent hatten sich kaum geändert:

$$\text{Gef. } n_D^{16} = 1.5037; d_4^{16} = 0.9544.$$

Versucht man das Carbinol mittels Jodäthylmagnesium darzustellen und zersetzt mit Eis und verdünnter Schwefelsäure, so erhält man bei Anwendung von 2 Mol. des Reagens auf 1 Mol. Benzylidenacetone unter Wasserabspaltung sofort das 1-Phenyl-3-methylpentadien-(1.3),  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_3$ , das nach zweimaliger Destillation unter 20 mm Druck constant bei 130° siedet.

0.1484 g Sbst.: 0.4932 g  $CO_2$ , 0.1236 g  $H_2O$ .

$$\begin{array}{l} n_D = 1.5366 \\ d_4^{19} = 0.9593 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} n_D \\ d_4^{19} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{Mol.-Ref. Ber. 53.26.} \\ \text{Gef. 51.42.} \end{array}$$

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 2317 [1904].

Natrium und Alkohol reduciren dieses  $\Delta^{1,3}$ -Styrolen glatt zu 1 Phenyl-3-methylpenten (2),  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , einem farblosen, dünnflüssigen Oele, das unter 20 mm Druck bei 119—120° und unter 749 mm Druck bei 226° siedet. Das Nitrosylchlorid, das in kleiner Menge gewonnen werden konnte, schmolz bei 151°.

$$\begin{array}{l} n_D = 1.5100 \\ d_4^{18} = 0.9014 \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{Mol.-Ref. Ber. 53.66.} \\ \text{Gef. 53.10.} \end{array} \right\}$$

0.1833 g Sbst.: 0.6042 g  $CO_2$ , 0.1629 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{16}$ . Ber. C 90.00, H 10.00.

Gef. » 89.89, » 9.87.

#### Homologe des Phenylpropargylalkohols.

Die Carbinole  $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CH(OH)R$  wurden durch Einwirkung von Magnesiumhalogenalkylen auf Phenylpropargylaldehyd dargestellt. Sie lassen sich aber auch aus  $\alpha$ -Bromzimmtaldehyd darstellen, dadurch, dass man die gebromten Alkohole  $C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CH(OH)R$  mit alkoholischem Kali kocht. Die Acetylenalkohole sind farblose, zähe Flüssigkeiten, die sich mit Phenylisocyanat nicht vereinigen und wenig Neigung zur Wasserabspaltung zeigen. Sie werden weiter untersucht.

#### Butin-(1<sup>1</sup>)-ylol-(1<sup>3</sup>)-benzol, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ .

Zu einer Lösung von Brommethylmagnesium, die aus 12 g Magnesium und 100 ccm Aether bereitet war, wurde eine concentrirte, ätherische Lösung von 55 g Bromzimmtaldehyd gefügt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die ätherische Lösung abgehoben und nach dem Verdampfen des Aethers der Rückstand im Vacuum destillirt. Das erhaltene Bromo-(1<sup>2</sup>)-buten-(1<sup>1</sup>)-ylol-(1<sup>3</sup>)-benzol,  $C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ <sup>1)</sup>, ist ein farbloses, dickes Oel, das bei 142° unter 11 mm Druck unzersetzt siedet. Ausbeute 40 g.

0.1568 g Sbst.: 0.1296 g AgBr.

$C_{10}H_{11}Br$ . Ber. Br 35.24 Gef. Br 35.17.

$$\begin{array}{l} n_D^{14} = 1.6002 \\ d_4^{14} = 1.4059 \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{Mol.-Ref. Ber. 53.84.} \\ \text{Gef. 55.24.} \end{array} \right\}$$

37 g des gebromten Alkohols wurden mit einer Lösung von 13 g Aetzkali in 50 g absolutem Alkohol 4 Stunden gekocht. Das reichlich ausgeschiedene Bromkali wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach zweimaliger Destillation ging das Butinylolbenzol als ein farbloses Oel vom Sdp. 121—122° unter 9 mm Druck über. Ausbeute 16 g.

<sup>1)</sup> Das Carbinol ist von Sand kurz erwähnt und durch sein Dibromid charakterisirt worden (diese Berichte 35, 3186 [1902]).

0.1762 g Subst.: 0.5294 g CO<sub>2</sub>, 0.1108 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 82.19, H 6.84.

Gef. » 81.94, » 7.03.

Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol lieferte dieses Carbinol ein Kohlenwasserstoffgemisch<sup>1)</sup>, das vorwiegend aus *Δ*<sup>2</sup>-Butenylbenzol bestand, aber auch kleine Mengen Butylbenzol enthielt.

Pentin-(1<sup>1</sup>)-ylol-(1<sup>3</sup>)-benzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C C.CH(OH).C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

bildet sich leicht aus Phenylpropargylaldehyd und Bromäthylmagnesium. Das Carbinol siedet unter 10.5 m Druck bei 133–134°.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 82.50, H 7.50.

Gef. » 82.34, » 7.52.

n<sup>15.5</sup> = 1.5570 | Mol.-Ref. Ber. 48.98.

d<sub>4</sub><sup>15.5</sup> = 1.018 | Gef. 50.60.

Löst man das Carbinol in Eisessig-Bromwasserstoff, so fällt nach einiger Zeit ein schweres Oel aus, das durch Eingießen in Wasser, Ausäthern und Waschen mit Sodalösung gewonnen wird. Es besitzt die Zusammensetzung C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub> und ist durch Addition von Bromwasserstoff und Veresterung der Hydroxylgruppe entstanden.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 52.69. Gef. Br 52.94.

Darstellung aus *α*-Bromzimmtaldehyd: 21 g Bromzimmtaldehyd lieferten mit 1½ Mol. Bromäthylmagnesium 14 g Bromo-(1<sup>2</sup>)-pentin-(1<sup>1</sup>)-ylol-(1<sup>3</sup>)-benzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CBr.CH(OH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>, Sdp. 146–147° bei 11 mm Druck.

0.2006 g Subst.: 0.1554 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>OBr. Ber. Br 33.19. Gef. Br 32.96.

n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1.5840 | Mol.-Ref. Ber. 58.45.

d<sub>4</sub><sup>17</sup> = 1.3533 | Gef. 59.60.

Aus 17 g des bromirten Carbinols wurde beim Kochen mit einer Lösung von 6 g Aetzkali in 23 g Alkohol das oben beschriebene Pentinylolbenzol in guter Ausbeute erhalten.

Die Reduction des Carbinols mit Natrium und Alkohol lieferte reines *Δ*<sup>2</sup>-Pentenylbenzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH:CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>, das sich als identisch mit dem aus Pentinylolbenzol gewonnenen Kohlenwasserstoff erwies.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Die Einzeldaten füge ich nicht an, sie finden sich genauer in der Dissertation des Hrn. K. Giese, Heidelberg 1905. A. K.