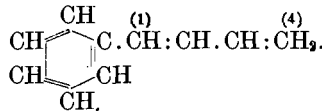


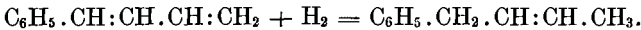
240. August Klages: Über das optische Verhalten einiger Styrolene.

(Eingegangen am 27. März 1907.)

Benzolkohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen in der Seitenkette habe ich Styrolene¹⁾ genannt. Von diesen Kohlenwasserstoffen, sind die Vertreter der $\Delta^{1,3}$ -Reihe, deren einfachster Repräsentant das Phenylbutadien, $C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:CH_2$, ist, am genauesten studiert worden. Ich wies bereits darauf hin, daß die $\Delta^{1,3}$ -Styrolene zwei Systeme²⁾ konjugierter Doppelbindungen enthalten, je nachdem eine Doppelbindung mit dem Kern oder beide Äthylenbindungen unter sich konjugiert sind.



Das Verhalten gegen Wasserstoff lehrte, daß vorwiegend eine Konjugation der Äthylenbindungen untereinander vorhanden ist; denn es wird der Wasserstoff nach den für dieses System geltenden Regelmäßigkeiten in 1.4, also an den Enden addirt, während sich gleichzeitig eine neue Doppelbindung in Δ^2 einstellt:



In optischer Hinsicht verhalten sich dagegen das Phenylbutadien und seine Homologen so, daß eine Konjugation in beiderlei Richtung anzunehmen ist; denn es zeigen diese Kohlenwasserstoffe eine Mol.-Refraktion und Dispersion, deren Höhe sich weder durch Konjugation der Äthylenbindung mit dem Benzolkern allein, noch durch die Konjugation der Äthyldoppelbindungen untereinander erklären läßt. Die Exaltation beträgt für rotes Wasserstofflicht Mol.-Ref. _{α} + 4.1, für Natriumlicht Mol.-Ref._{Na} + 4.6. Das Styrol, $C_6H_5 \cdot CH:CH_2$, zeigt aber nur eine Exaltation von Mol.-Ref._{Na} + 1, während für das Isodiallyl, $CH_3 \cdot CH:CH:CH:CH \cdot CH_3$, sich eine solche von Mol.-Ref._{Na} + 2 findet³⁾. Es ist also zweifellos die Doppelwirkung der beiden Systeme, die diese Erhöhung hervorbringt.

Phenyl-butadien

wurde nach von der Heide⁴⁾ aus Zimtaldehyd und Methylmagnesiumbromid bereitet. Der Kohlenwasserstoff wurde über Silberpulver

¹⁾ Diese Berichte **37**, 2301 [1904]. ²⁾ Diese Berichte **36**, 3585 [1903].

³⁾ Brühl, diese Berichte **40**, 881 [1907].

⁴⁾ Diese Berichte **37**, 2103 [1904].

destilliert, siedete bei 90° unter 15 mm Druck, erstarrte in Eis und erwies sich als völlig identisch mit dem von Klages¹⁾ beschriebenen Phenylbutadien. Bei längerem Stehen verändert sich der Kohlenwasserstoff durch Polymerisation, wobei sich das spez. Gewicht verringert.

0.1531 g Sbst.: 0.5147 g CO₂, 0.1070 g H₂O.
 C₁₀H₁₀. Ber. C 92.30, H 7.61.
 Gef. » 91.98, » 7.82.

Spez. Gewicht $d_4^{15} = 0.9316^2)$, $d_4^{16} = 0.9309$.

Brechungsindices n bei 16°.

H _α	Na	H _β	H _γ
1.60345	1.61283	1.64231	1.67190
N _α	N _{Na}	N _γ	N _γ -N _α
0.3692	0.3746	0.4029	0.0337
Mol.-Ref. _α	Mol.-Ref. _{Na}	Mol.-Ref. _γ	Mol.-Ref. _{γ-α}
Gef. 48.00} 4.14	48.69} 4.64	52.37} 6.61	4.37} 2.47.
Ber. 43.86}	44.05}	45.76}	1.90}

1-Phenyl-pentadien-1.3, C₆H₅.CH:CH.CH:CH.CH₃.

Der Kohlenwasserstoff läßt sich leicht aus dem von Gieser und mir³⁾ beschriebenen Pentenylolbenzol, C₆H₅.CH:CH(OH).C₂H₅, mittels Salzsäure und Pyridin gewinnen. Er kann auch durch Eintragen des aus Zimtaldehyd und Methylmagnesiumbromid erhaltenen Reaktionsgemisches in 30-prozentige eiskalte Schwefelsäure direkt dargestellt werden. Die nach beiden Methoden erhaltenen Kohlenwasserstoffe sind identisch. Phenylpentadien ist ein dünnflüssiges, farbloses Öl, das unter 16 mm Druck bei 116° (im Dampf) siedet und bei -4° zu farblosen Krystallen erstarrt. Es polymerisiert sich beim Aufbewahren zu einer zähen Flüssigkeit, die in Äther nicht klar löslich ist und weiße Flocken abscheidet.

0.1917 g Sbst.: 0.6438 g CO₂, 0.1434 g H₂O.
 C₁₁H₁₂. Ber. C 91.66, H 8.33.
 Gef. » 91.59, » 8.31.

Spez. Gewicht $d_{40}^{13} = 0.9384$.

Brechungsindices n bei 13°.

H _α	Na	H _β	H _γ
1.60167	1.61114	1.64065	1.67038
N _α	N _{Na}	N _γ	N _γ -N _α
0.3653	0.3700	0.3982	0.0329

¹⁾ Diese Berichte **35**, 2649 [1902].

²⁾ Diese Berichte **37**, 2310 [1904] ist das spez. G w icht infolge eines Versehens zu 0.9920 angegeben worden, statt 0.9320 bei 16°.

³⁾ Diese Berichte **39**, 2591 [1906].

Mol.-Ref. α	Mol.-Ref. Na	Mol.-Ref. γ	Mol.-Ref. $\gamma-\alpha$
Gef. 52.61	53.29	57.34	4.73
Ber. 48.43	48.66	50.44	2.01
} 4.18		} 6.9	
} 4.63		} 2.72	

Mit Natrium und siedendem Aethylalkohol liefert Phenylpentadien glatt Δ^2 -Phenyl-penten¹⁾, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, ein farbloses, obstartig riechendes Öl, Sdp. 111° bei 30 mm. Sdp. 201° bei gewöhnlichem Druck.

0.1034 g Sbst.: 0.3416 g CO_2 , 0.0908 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}$. Ber. C 90.41, H 9.59.

Gef. » 90.10, » 9.76.

Bei der Spaltung mit Ozon entsteht Phenyl-acetaldehyd.

1-Phenyl-hexadien-1.3, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Zu einer ätherischen Lösung, die aus 45 g Propyljodid und 7.5 g Magnesium bereitet war, wurden langsam 26 g Zimtaldehyd gefügt. Das Reaktionsgemisch wurde nach kurzem Erwärmen mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es destillierte ein farbloses Öl, Sdp. 135—136° bei 19 mm Druck, das sich trotz seines konstanten Siedepunktes als ein Gemisch von Phenylhexadien mit dem primär entstandenen Carbinol erwies.

0.0976 g Sbst.: 0.3142 g CO_2 , 0.0717 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$. Ber. C 91.10, H 8.86.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$. » » 81.82, » 9.09.

Gef. » 87.80, » 8.16.

Das Öl wurde daher mit Salzsäuregas behandelt, und die erhaltenen Chloride mit Pyridin auf 125° erhitzt. Hierbei ging ein farbloses Oel vom Sdp. 128° bei 16 mm Druck über, das sich als das gesuchte Phenylhexadien erwies.

0.1532 g Sbst.: 0.5078 g CO_2 , 0.1234 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$. Ber. C 91.10, H 8.86.

Gef. » 90.39, » 8.95.

Spez. Gewicht $\frac{20}{4} = 0.9189$.

Wendet man an Stelle von Propyljodid Propylbromid an, so kann man auch das Reaktionsgemisch in eiskalte 40-prozentige Schwefelsäure eintragen und so den Kohlenwasserstoff direkt gewinnen. Er wurde, um ihn ganz rein zu erhalten, über Silberpulver destilliert und zu der nachfolgenden Messung benutzt²⁾.

¹⁾ Vergl. Klages, diese Berichte **39**, 2592 [1906].

²⁾ Die $\Delta^{1.3}$ -Styrolene zeigen durchweg die Neigung, sich zu polymerisieren, was die genaue Ermittlung der spezifischen Gewichte sehr beeinträchtigt. Oft zeigte sich, daß ein reiner Kohlenwasserstoff nach nochmaliger

Spez. Gewicht $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.9253$.

Brechungsindices n bei 12°.			
H α	Na	H β	H γ
1.59164	1.60252	1.62999	1.65874
N α	NNa	N $\beta\gamma$	N γ —N α
0.3655	0.3710	0.3983	0.0328
Mol.-Ref. α	Mol.-Ref.Na	Mol.-Ref. $\beta\gamma$	Mol.-Ref. γ — α
Gef. 57.75 } 4.74	58.61 } 5.35	62.93 } 7.81	5.18 } 3.06
53.00 }	53.26 }	55.12 }	2.12 }

1-Phenyl-hexen-2, C₆H₅.CH₂.CH:CH.CH₂.C₂H₅,

entsteht bei der Reduktion des Phenylhexadiens mit Natrium und siedendem Äthylalkohol in guter Ausbeute. Sdp. 108° unter 16 mm Druck. Spez. Gewicht $\frac{16^{\circ}}{4^{\circ}} 0.8898$. $n_D^{16} = 1.5058$. Mol.-Ref. 53.4 (ber. 53.65).

1-Phenyl-5-methyl-hexadien-1.3,
C₆H₅.CH:CH.CH:CH.CH(CH₃).CH₃.

Zu einer Grignardlösung aus 40 g Isobutylbromid (Kahlbaum) und 8 g Magnesium wurden langsam 26 g Zimtaldehyd gefügt und das Reaktionsprodukt nach kurzem Stehen in 30-prozentige eiskalte Schwefelsäure eingetragen. Das erhaltene Öl wurde, um die Wasserabspaltung zu vollenden, dreimal im Vakuum fraktioniert, Sdp. 143° bei 22 mm, 136° bei 16 mm Druck. Geruch schwach zimtartig.

0.1552 g Sbst.: 0.5139 g CO₂, 0.129 g H₂O.

C₁₃H₁₆. Ber. C 90.70, H 9.3.

Gef. » 90.32, » 9.3.

Spez. Gewicht $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.9248$.

Brechungsindices n bei 20°.			
H α	Na	H β	H γ
1.57822	1.58727	1.61401	1.64065
N α	NNa	N γ	N γ —N α
0.3590	0.3635	0.3898	0.0317
Mol.-Ref. α	Mol.-Ref.Na	Mol.-Ref. γ	Mol.-Ref. γ — α
Gef. 61.75 } 4.18	62.52 } 4.66	67.04 } 7.24	5.29 } 3.06
Ber. 57.57 }	67.86 }	59.80 }	2.23 }

Destillation ein geringeres spez. Gewicht aufwies. Z. B. sank beim reinen Phenylhexadien die Dichte von 0.9253 bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ auf 0.9252 bei $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$. Bestimmt man das spez. Gewicht der Kohlenwasserstoffe nach längerem Aufbewahren, so erhält man ebenfalls niedrigere Werte.

1-Phenyl-6-methyl-heptadien-1,3,
 $C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$,

wurde in ganz analoger Weise aus Zimtaldehyd und Isoamylbromid gewonnen und durch wiederholte Destillation über Silberpulver gereinigt. Der Kohlenwasserstoff zeigt ebenfalls zimmtartigen Geruch. Er siedet von 146—147° bei 15 mm Druck.

0.1363 g Sbst.: 0.4471 g H_2O , 0.1163 g CO_2 .

$C_{14}H_{18}$. Ber. C 90.32, H 9.67.

Gef » 89.48, » 9.55.

Spez. Gewicht $\frac{20^\circ}{4^\circ} = 0.9508$.

		Brechungsindices n bei 20°.			
		H_α	Na	H_β	H_γ
		1.57652	1.58547	1.61105	1.63249
		N_α	N_{Na}	N_γ	$N_\gamma - N_\alpha$
		0.3482	0.3528	0.3754	0.0272
		Mol.-Ref. $_\alpha$	Mol.-Ref. $_{Na}$	Mol.-Ref. $_\gamma$	Mol.-Ref. $_{\gamma-\alpha}$
Gef.	} 2.63	64.77	65.61	69.82	5.34
Ber.					
			3.15		2.71.

Die homologe Reihe der beschriebenen $\Delta^{1,3}$ -Styrolene zeigt eine gute Übereinstimmung in Bezug auf die Erhöhung der Mol.-Refraktion und Dispersion. Die Mol.-Refraktion für rotes Wasserstofflicht und für die D-Linie zeigt eine Exaltation von rund 4.5 Einheiten. Beim Phenylhexadien steigt dieselbe sogar bis zu 5.3 Einheiten an, während das Phenylmethylheptadien die geringste Exaltation von + 3.15 aufweist. Eine Nachprüfung ergab, daß die hohen Werte beim Phenylhexadien wirklich bestehen. Sämtliche Kohlenwasserstoffe weisen eine besonders hohe Dispersion auf, die sich bei der Durchleuchtung mit Wasserstofflicht durch die umgekehrte Farbenfolge (violett oben, rot unten) kenntlich macht.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

241. K. A. Hofmann und G. Bugge: Vergleich der Nitrile und Isonitrile im Verhalten gegen Metallsalze, ein Beitrag zur Konstitution der Doppelcyanide.

[Mitteil. aus dem chem. Labor. der kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 30. März 1907; mitget. in der Sitzung von O. Diels.)

Bei dem Aufbau der früher als Molekülverbindungen bezeichneten Gebilde höherer Ordnung kommt neben der Eigenart des zentralen Atoms (zumeist ein Schwermetall) auch die Beschaffenheit der anzulagernden Atome oder Gruppen zur Geltung. Denn die im Sinne