

Dabei sublimiert das basische Salz  $\text{Be}_4\text{O}(\text{CHO}_2)_6$ <sup>1)</sup>.  $\text{BeO}$  gefunden 30.7 %, Theorie 31,12 %.

Die Lösung dieses basischen Salzes im Wasser hinterläßt beim Abdampfen einen dicken Gummi, der bei 130° zu einer amorphen zerreiblichen Masse eintrocknet, dessen Glührückstand ebenfalls

30.35—30.60 %

beträgt.

Dasselbe gummiartige basische Salz  $\text{Be}_4\text{O}(\text{CHO}_2)_6$  gewann ich durch Kochen der wäßrigen Lösung des normalen Berylliumformiats mit der berechneten Menge von Berylliumcarbonat<sup>2)</sup>. Das bei 130° getrocknete Salz sublimiert beim Erhitzen unter 30—35 mm Druck ohne Änderung der Zusammensetzung.

Odessa, Chem. Laboratorium der Universität,  $\frac{22. \text{Februar}}{7. \text{März}}$  1910.

### 196. H. Rupe und H. Proske: Über Kohlenwasserstoffe aus $\omega$ -Brom-styrol und die Darstellung von $\gamma$ -Phenyl-buttersäure.

(Eingegangen am 20. April 1910.)

Grignard<sup>3)</sup> und besonders auch Houben<sup>4)</sup> haben darauf hingewiesen, daß bei der Bereitung der Alkylmagnesiumhaloide als Nebenprodukte Kohlenwasserstoffe auftreten können, in um so größerer Menge, je größer der mit dem Halogen verbundene Komplex ist. So gibt z. B. Isohexyljodid bis zu 50% Dihexyl.

Rupe und Bürgin<sup>5)</sup> fanden vor kurzem, daß bei der Einwirkung von Magnesium auf Cinnamylchlorid ( $\approx$ Styrylchlorid $\ast$ ) nur eine verhältnismäßig kleine Menge des einfachen Kohlenwasserstoffes: 1.6-Diphenyl-hexadien-1.5entsteht; die Reaktion verläuft hauptsächlich so, daß ein Mol. des Grignardschen Salzes sich an die Doppelbindung eines zweiten Moleküls anlagert, so daß nach Zersetzung der Magnesiumverbindung der Kohlenwasserstoff mit verzweigter Kette, das 1.4-Diphenyl-1-äthyl-buten-3, sich bildete. Es scheint deshalb nicht ohne Interesse zu sein, das Verhalten anderer ungesättigter

<sup>1)</sup> Dasselbe Verhalten zeigt auch das normale Berylliumacetat; es sublimiert beim Erhitzen das basische Salz  $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6$ .

<sup>2)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **39**, 937 [1907].

<sup>3)</sup> Grignard, Ann. chim. phys. [7] **24**, 453 [1901].

<sup>4)</sup> Houben, diese Berichte **36**, 3084 [1903].

<sup>5)</sup> Rupe und Bürgin, diese Berichte **43**, 177 [1910].

Magnesiumhalogenverbindungen zu untersuchen. Grignard hat gezeigt, daß Allyljodid sich anders als die gesättigten Halogenverbindungen verhält, indem hier zur Hälfte eine Verbindung  $C_3H_5MgJ$ ,  $C_3H_5J$  entsteht, welche nicht mehr die Reaktionsfähigkeit der Organomagnesiumverbindungen besitzt. Houben<sup>1)</sup> fand, daß auch Allylchlorid und -bromid sich so verhalten. Andererseits ist es in letzter Zeit gelungen<sup>2)</sup>, eine quantitative Ausbeute an Alkoholen der Allylreihe zu erhalten, bei gleichzeitiger Einwirkung von Allylbromid und Carbonylverbindung auf Magnesium in Äther.

Wir haben zunächst das  $\omega$ -Bromstyrol nach Grignard behandelt.

Zu 9.3 g Magnesiumspänen in 100 g Äther ließ man langsam 67 g  $\omega$ -Bromstyrol (dargestellt nach Fittig und Binder<sup>3)</sup> oder Nef<sup>4)</sup> (200 g Zimtsäure lieferten 70.5 g reines, unter 12 mm Druck bei 90° konstant siedendes Bromstyrol) zutropfen. Hat man vorher etwa die Hälfte des Magnesiums nach Baeyer und Villiger aktiviert, so verläuft die Reaktion, wenn man den Kolben durch Unwickeln mit einem Tuche vor Wärmeverlust etwas schützt, ganz glatt. Man zersetzt mit eiskalter, 15-prozentiger Schwefelsäure und trocknet den Äther über Chlorcalcium.

Bei der Destillation unter 12 mm Druck gehen bei 30° 21 g eines stark lichtbrechenden Öles über. Es siedet unter gewöhnlichem Drucke bei 145—146°, ist also reines Styrol. Mit Brom lieferte es das von Zincke<sup>5)</sup> beschriebene Dibromid; es schied sich aus Alkohol in schönen, schneeweißen Blättchen vom angegebenen Schmp. 74—74.5° ab.

Nach dem Abdestillieren des Styrols unter vermindertem Drucke hinterblieb im Kolben ein fester Körper (7.2 g). Er wurde zur Reinigung zuerst aus Äther, dann aus Alkohol umkrystallisiert. Perlmutterglänzende Tafeln, die bei 147—148° schmelzen. Der Körper war demnach 1.4-Diphenylbutadien.

Als der Kohlenwasserstoff in Chloroformlösung mit Brom behandelt wurde, fiel zuerst in geringer Menge ein schwerer löslicher Körper aus, er zeigte den Schmp. 236° (unter Schwärzung) nach dem Umkrystallisieren aus heißem Chloroform, war also Diphenylbutadien-tetrabromid<sup>6)</sup>. Aus

<sup>1)</sup> Houben, diese Berichte **36**, 2898 [1903].

<sup>2)</sup> Jaworsky, Chem. Zentralbl. **1908**, II, 1412; Tarassow, Chem. Zentralbl. **1910**, I, 739; Kusjmin, Chem. Zentralbl. **1910**, I, 739; Grischke-witsch-Trochimowski, Chem. Zentralbl. **1910**, I, 739; Ryschenko, Chem. Zentralbl. **1910**, I, 1143.

<sup>3)</sup> Fittig und Binder, Ann. d. Chem. **195**, 140.

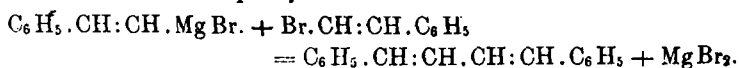
<sup>4)</sup> Nef, Ann. d. Chem. **308**, 267.

<sup>5)</sup> Zincke, Ann. d. Chem. **216**, 288.

<sup>6)</sup> Rebuffat, Gazz. chim. Ital. **15**, 107 [1885]; **20**, 154 [1890].

dem Chloroform-Filtrate schied sich beim Einengem das Dibromid in schönen langen weißen Nadeln aus; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol besaßen sie den von Thiele und Schleußner<sup>1)</sup> gefundenen Schmelzpunkt von 149°.

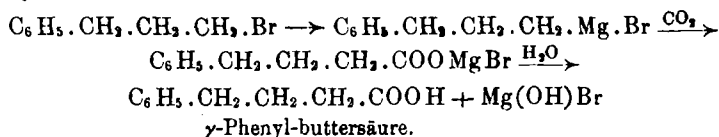
Bei der Einwirkung von  $\omega$ -Styrolbromid auf Magnesium in Äther entsteht also in größerer Menge eine normale Magnesiumhalogenverbindung; nur ein verhältnismäßig kleiner Teil dieser letzteren setzt sich mit einem zweiten Mol. Bromstyrol um unter Bildung des Kohlenwasserstoffes Diphenyl-butadien:



## 2. Über die Darstellung von $\gamma$ -Phenyl-buttersäure.

Phenylbuttersäure war bisher nur ziemlich schwer zugänglich. Gewöhnlich hatte man zuerst Phenyl-paraconsäure darzustellen und diese in Phenyl- $\beta$ ,  $\gamma$ -crotonsäure zu verwandeln; dann reduzierte man mit Natriumamalgam zur Phenylbuttersäure<sup>2)</sup>.

Sehr bequem und ohne Zeitverlust gewinnt man diese Säure (deren Mentylester untersucht werden soll), wenn man von dem nach Rupe und Bürgin<sup>3)</sup> leicht zu erhaltenden 1-Phenyl-3-brompropan ausgeht, dieses mit Magnesium kombiniert und mit Kohlendioxyd behandelt:



Zu 3.6 g Magnesiumspänen (aktiviert) in 80 g Äther läßt man einige Tropfen des Phenylbrompropans fließen und kocht auf dem Wasserbade, bis die Reaktion einsetzt; sie geht dann, indem man das Bromid zutropfen läßt (im ganzen 30 g), ohne äußere Wärmezufuhr weiter. Nachdem man schließlich noch eine halbe Stunde gekocht hat, leitet man in die gut abgekühlte Lösung einen langsamen Strom sorgfältig getrockneter Kohlendioxyd ein. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als schwere, zähe, graue Masse ab. Man zersetzt mit eisgekühlter verdünnter Schwefelsäure und schüttelt die abgehobene Ätherschicht erschöpfend mit 15-prozentiger Natronlauge aus. Nach dem Ansäuern fällt ein Teil der Phenylbuttersäure in weißen Flocken aus; man extrahiert mit Äther, trocknet mit geglühtem Glaubersalz

<sup>1)</sup> Thiele und Schleußner, Ann. d. Chem. 306, 198 [1899].

<sup>2)</sup> Fittig und Jayne, Ann. d. Chem. 216, 97 [1882]; Kipping und Hill, Journ. Chem. Soc. 75, 144 [1899].

<sup>3)</sup> Rupe und Bürgin, l. c. S. 177.

und destilliert das Lösungsmittel ab. Die Säure scheidet sich in weißen, fettig glänzenden Blättchen aus; sie zeigen sogleich den Schmp.  $52^{\circ}$ , sind also vollkommen rein (Fittig und Wolf:  $51.7^{\circ}$ ).

Die Ausbeute beträgt  $15\text{ g} = 58\%$  der Theorie. Daß bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Magnesiumhalogenverbindungen allerlei Nebenreaktionen statthaben, ist von Schröter<sup>1)</sup> gezeigt worden.

Wir sind mit der Ausführung von Synthesen mit Brom-styrol, Vinylbromid, Crotyljodid usw. beschäftigt und bitten, uns dies Gebiet für kurze Zeit überlassen zu wollen.

Basel, Universitäts-Laboratorium.

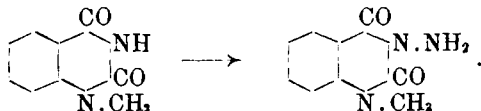
### 197. Franz Kunckell: Über die Konstitution des 3-Amino-2.4-diketo-tetrahydrochinazolins und einige Derivate desselben.

[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 12. April 1910.)

Daß bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2.4-Diketo-tetrahydrochinazolin<sup>2)</sup> die in 3 stehende Imidgruppe durch  $\text{:N.NH}_2$  ersetzt wird, habe ich nach zwei Methoden bewiesen. Einmal mit Hilfe des 1-Methyl-2.4-diketo-tetrahydrochinazolins (=  $\alpha$ -Methyl-benzoylenharnstoff) und zweitens durch Einwirkenlassen von Hydrazinhydrat auf 3-Phenyl-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin.

Nach der ersten Methode erhitze ich  $6\text{ g}$  ( $\alpha$ -) oder 1-Methyl-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin (nach Abt<sup>3)</sup> hergestellt) mit  $10\text{ g}$  50-prozentiger Hydrazinhydratlösung im geschlossenen Rohr auf  $160^{\circ}$ . Nach zehn Stunden unterbrach ich die Reaktion. Der  $\alpha$ -Methyl-benzoylenharnstoff war jetzt vollkommen in Lösung gegangen. Beim Öffnen des Rohres machte sich wieder ein starker Geruch nach Ammoniak bemerkbar. Nach der schon angegebenen Methode entfernte ich das Ammoniak wieder durch Absaugen, wobei sich nach kurzer Zeit kleine, weiße Nadeln abschieden. Diese wurden abfiltriert, auf einem Tonteller erwärmt (auf ungefähr  $80^{\circ}$  zur Entfernung von Spuren noch anhaftenden Ammoniaks) und dann einige Male aus Alkohol umkrystallisiert.



<sup>1)</sup> Schröter, diese Berichte **36**, 3005 [1903].

<sup>2)</sup> vgl. diese Berichte **43**, 1021 [1910].

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **39**, 140.