

Daß hier Mesoweinsäure, nicht aber Traubensäure vorliegt, geht außer dem Aussehen nach noch daraus hervor, daß das Calciumsalz mit 3 Mol. Wasser krystallisiert, während wie bekannt¹⁾ das traubensaure Calcium 4 Mol. Krystallwasser enthält.

0.4036 g Salz, an der Luft bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt, wurden bei 170° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei es 0.0917 g Wasser abgab.



Weiterhin wurde eine Lösung der freien Säure durch eine ammoniakalische Gipslösung nicht gefällt, während diese in einer Traubensäurelösung einen reichlichen Niederschlag hervorrief.

Durch diesen Versuch ist also bewiesen, daß die Doppelbindung 1—2 die Isomerie der Cinnamyliden-essigsäure und Allo-cinnamyliden-essigsäure verursacht, was selbstverständlich nicht die Möglichkeit ausschließt, daß die Doppelbindung 3—4 bei diesem Isomerieunterschied mitwirkt. Dieses ist jedoch aus dem Grunde unwahrscheinlich, weil sowohl die Cinnamyliden-essigsäure wie die Allo-cinnamyliden-essigsäure durch Destillation mit Chinolin dasselbe stabile Phenyl-butadien geben, und weil die Cinnamyliden-malonsäure bei der Chinolin-Schmelze neben Allo-cinnamyliden-essigsäure denselben stabilen Kohlenwasserstoff gibt, während man ein labiles Allo-phenyl-butadien hätte erwarten müssen, falls auch die Doppelbindung 3—4 bei der genannten Isomerie eine Rolle spielt.

309. C. N. Riiber: Δ^3 -Butenyl-benzol.

(Eingegangen am 24. Juli 1911.)

Die Darstellung des Δ^3 -Butenyl-benzols, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ [4-Phenyl-buten-(1)] scheint mit Schwierigkeiten verbunden zu sein, denn man bekommt anstatt des erwarteten Δ^3 -Butenyl-benzols meist das isomere Δ^2 -Butenyl-benzol. So erhielt Aronheim²⁾ durch Kondensation von Benzylchlorid und Allyljodid mittels Natrium einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$, dessen Dibromid durch Oxydation Monobrom-phenyl-propionsäure gab und somit Δ^2 -Butenyl-benzol ist.

Doebner und Staudinger³⁾ erhielten bei der Destillation von Allo-cinnamyliden-essigsäure mit Bariumhydroxyd als Nebenprodukt einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$, von dem sie annehmen, er sei Δ^3 -Butenyl-benzol, indem sie auf seine Gleichheit mit den von Aron-

¹⁾ B. 14 713 [1881]; A. 226, 198 [1884].

²⁾ A. 171, 225 [1874]. ³⁾ B. 36, 4323 [1903].

heim, sowie Harries und de Oza¹⁾ dargestellten Kohlenwasserstoffen hinweisen. Da diese Stoffe jedoch von den erwähnten Forschern als \mathcal{L}^2 -Butenyl-benzol erkannt worden sind, entbehrt die Auffassung Doebners und Staudingers der angenommenen Stütze.

R. Fittig²⁾ hat durch Kochen von Phenyl- β -brom-valeriansäure mit Wasser eine sehr geringe Menge eines Stoffes erhalten, den er nicht analysiert hat, von dem er aber mit Sicherheit annimmt, daß es \mathcal{L}^3 -Butenyl-benzol ist. Ich selbst habe einen ähnlichen Kohlenwasserstoff als Nebenprodukt bei der trocknen Destillation von Phenyl- β -oxy-valeriansäure erhalten. Er hatte einen scharfen, an zerriebene Kresseblätter erinnernden Geruch und gab bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat weder Benzoesäure noch Benzaldehyd, welche Produkte sowohl \mathcal{L}^1 - als auch \mathcal{L}^2 -Butenyl-benzol unter den angewandten Versuchsbedingungen liefern. Die geringe Menge erlaubte aber eine genauere Untersuchung nicht.

Indessen hat es sich gezeigt, daß man durch Abänderung der von Aronheim benutzten Dartellungsweise den gewünschten Kohlenwasserstoff erhalten kann. Er kondensierte Allyljodid und Benzylchlorid, wobei man nach meinen Versuchen ein Produkt erhält, welches nicht ganz jodfrei ist. Da nun dieses Produkt, wie so viele andere organische Jodverbindungen, freies Jod abspaltet, läßt sich denken, daß dieses katalytisch die Umlagerung des primär entstehenden \mathcal{L}^3 -Butenyl-benzols in \mathcal{L}^2 -Butenyl-benzol bewirkt hat, wenn die Rektifikation unter gewöhnlichem Druck bei 170° ausgeführt wird, wie es Aronheim getan hat.

Ich habe deshalb das Allyljodid mit dem entsprechenden Bromid vertauscht und die Rektifikation im Vakuum vorgenommen.

60 g Natrium in Drahtform wurden mit 300 ccm absolutem Äther einige Stunden stehen gelassen, 60 g Allylbromid und 60 g Benzylchlorid zugesetzt und das Ganze eine Woche lang sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Die ätherische Lösung wurde abgossen, in einem neuen Kolben 40 g frischer Natriumdraht zugesetzt, wieder eine Woche stehen gelassen und nochmals auf gleiche Weise behandelt. Die Lösung war hierauf vollständig halogenfrei. Nun wurde die ätherische Lösung zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und unter Atmosphärendruck abdestilliert, bis ein in die Flüssigkeit eingetauchtes Thermometer 120° zeigte, wodurch der Äther und ein Teil des entstandenen Diallyls entfernt wurde. Darauf wurde die Destillation unter 10 mm Druck fortgesetzt, wobei 38 g Kohlenwasserstoff zwischen 60° und 70° übergingen. Der in Destillationskolben zurückbleibende Rest, 19 g, erstarrte zu einer Krystallmasse, die sich als Dibenzyl erwies.

¹⁾ B. 37, 842, 2311 [1904]. ²⁾ A. 283, 323 [1894].

Die 38 g Kohlenwasserstoff, welche im wesentlichen aus dem gesuchten Kohlenwasserstoff bestanden, wurden fraktioniert, wobei der größte Teil unter 10 mm Druck bei 64° zum Überdestillieren gebracht wurde.

0.1812 g Sbst.: 0.6030 g CO₂, 0.1490 g H₂O.

C₁₀H₁₂. Ber. C 90.84, H 9.16.

Gef. » 90.76, » 9.20.

Dieser Kohlenwasserstoff stellt eine dünnflüssige, stark lichtbrechende und dispergierende Flüssigkeit mit scharfem, an zerriebene Kresseblätter erinnernden Geruch dar, welcher von dem der beiden isomeren Butenyl-benzole durchaus verschieden ist.

Daß dieser Kohlenwasserstoff wirklich Δ^3 -Butenyl-benzol darstellt, geht daraus unzweifelhaft hervor, daß er, in chemisch reinem Aceton gelöst bei 0° mit gepulvertem Kaliumpermanganat oxydiert, Hydrozimtsäure in guter Ausbeute gibt.

Die Siedepunkte, Dichten, die Brechungsvermögen und die Molekularrefraktionen der drei isomeren Butenyl-benzole habe ich wie folgt gefunden:

	Δ^1 -Butenyl- benzol ¹⁾	Δ^2 -Butenyl- benzol ²⁾	Δ^3 -Butenyl- benzol
K ₁₀	77°	68°	64°
D ₄ ⁽²⁰⁾ _{vak.}	0.9106	0.8831	0.8831
n _D ²⁰	1.5387	1.5101	1.5059
Mol.-Refr. gef.	45.42	44.82	44.44
Ber. für C ₁₀ H ₁₂ $\bar{4}$	44.46	44.46	44.46

Wie man sieht, nimmt die Wirkung der Phenylgruppe auf die doppelte Bindung der Seitenkette mit Vergrößerung des Abstandes rasch ab.

Vor kurzem hat Emile André³⁾ angegeben, er habe Δ^3 -Butenylbenzol aus Benzylmagnesiumchlorid und Allyljodid dargestellt; der hohe Siedepunkt (Sdp₁₄. 73–76°) berechtigt jedoch zu der Annahme, daß dieses Produkt kaum reines Δ^3 -Butenylbenzol war.

¹⁾ Vergl. Klages, B. 37, 2312 [1904].

²⁾ Vergl. Klages, B. 37, 2311 [1904]. ³⁾ C. 1911, I, 1204.