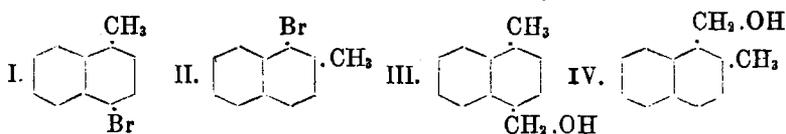


### 376. Karl Ziegler und Paul Tiemann: Über Synthesen einiger primärer Alkohole aus monomolekularem Formaldehyd und Grignardschen Verbindungen.

(Eingegangen am 29. September 1922.)

Vor kurzem hat der eine von uns die Synthese des Benzylalkohols und des  $\alpha$ -Naphthyl-carbinols nach der in der Überschrift genannten Methode beschrieben<sup>1)</sup>. Wir haben das Verfahren zur Synthese einer Reihe von bisher unbekannten primären Carbinolen verwandt. Als Ausgangsmaterialien dienten einmal die aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyl-naphthalin mittels Brom in der Kälte entstehenden Bromide I. und II.<sup>2)</sup>.



Die Magnesiumverbindungen der Bromide liefern mit Formaldehyd das 1-Methyl-4-oxymethyl-naphthalin (III.) und das 2-Methyl-1-oxymethyl-naphthalin (IV.). Ersteres gibt bei der Oxydation glatt den entsprechenden 1-Methyl-naphthaldehyd-(4), während die zweite Substanz sich nicht zum Aldehyd oxydieren läßt. Es wird vielmehr bei der Behandlung

<sup>1)</sup> B. 54, 737 [1921]. — E. Krause macht in einer kurzen Notiz (B. 54, 1466 [1921]) darauf aufmerksam, daß schon früher von G. Grüttner und ihm (B. 49, 2674 [1916]) gasförmiger Formaldehyd zur Darstellung von *n*-Amylbromid aus *n*-Propylbromid verwandt worden sei. Die ersten Autoren, die gasförmigen Formaldehyd zur Darstellung eines primären Alkohols aus einer metallorganischen Verbindung benutzt haben, waren jedoch anscheinend W. Schlenk und R. Ochs (B. 49, 610 [1916]), die kurze Zeit vor jener Veröffentlichung von Grüttner und Krause über die Synthese des 2.2.2-Triphenyl-äthanolis aus Triphenylmethylnatrium und Formaldehyd berichteten. Die Mitteilung von Schlenk und Ochs ist in der ersten Arbeit des einen von uns leider übersehen worden, da im Zentralblattregister kein Hinweis auf die Verwendung von Formaldehyd zu finden, und eine solche in einer Abhandlung über Triphenylmethylnatrium auch nicht ohne weiteres zu vermuten war. Aus ähnlichen Gründen ist auch die Priorität von Grüttner und Krause früher nicht erkannt worden, da diese Forscher die fragliche Methode gelegentlich einer Untersuchung metallorganischer Verbindungen nur so flüchtig ohne Angabe experimenteller Einzelheiten erwähnen, daß darüber im Zentralblatt überhaupt nicht referiert worden ist.

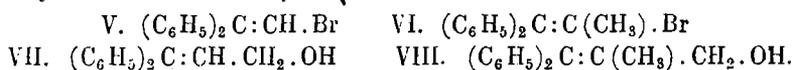
<sup>2)</sup> B. 17, 1528 [1884]; 24, 3930 [1891]. F. Mayer und A. Sieglitz, B. 55, 1835 [1922].

mit Chromsäure ein Teil des Körpers völlig verbrannt und der Rest unverändert wiedergewonnen. Diese Tatsache deckt sich mit einer Beobachtung von F. Mayer und A. Sieglitz, die aus der 2-Methyl-1-naphthoesäure durch Oxydation die zugehörige 1.2-Naphthalin-dicarbonssäure nicht darstellen konnten.

Aus dem Carbinol IV. entstehen mit Chlor- und Bromwasserstoff leicht das entsprechende Chlorid und Bromid, aus denen wir durch Kochen mit Hexamethylentetramin in alkoholischer Lösung nach Sommelet den 2-Methyl-naphthaldehyd-(1) nur in ganz untergeordneter Menge erhalten konnten.

Reduktion mit feuchtem Äther und Natrium führte das 1-Brommethyl-2-methyl-naphthalin in ein Kohlenwasserstoff-Gemisch über, das nach Analyse und optischen Konstanten vorwiegend aus einem Tetrahydro-1.2-dimethyl-naphthalin bestand, dem geringe Mengen des entsprechenden Dihydrokörpers beigemischt waren. Das primär zu erwartende 1.2-Dimethyl-naphthalin war also gleich weiter hydriert worden — ein Resultat, das uns angesichts der niedrigen Reduktionstemperatur überraschte.

Weiterhin konnten wir das  $\beta, \beta$ -Diphenyl-vinylbromid<sup>1)</sup> (V.) und das  $\beta, \beta$ -Diphenyl- $\alpha$ -methyl-vinylbromid<sup>2)</sup> (VI.) in den  $\gamma$ -Phenyl-zimtalkohol (VII.) bzw.  $\gamma$ -Phenyl- $\beta$ -methyl-zimtalkohol (VIII.) überführen.



Bei der Darstellung dieser Alkohole ist die Ausbeute sehr mäßig, da noch viel schmierige, undefinierte Nebenprodukte entstehen. Doch können die Carbinole in Form ihrer sauren Phthalsäure-ester nach der Methode von Stephan<sup>3)</sup> abgeschieden werden.

Natrium und siedender absol. Alkohol reduzieren den  $\gamma$ -Phenyl-zimtalkohol glatt zum 1.1-Diphenyl-propan. Das war nach den Erfahrungen von A. Klages<sup>4)</sup> am Zimtalkohol selbst zu erwarten. Mit Bromwasserstoff liefert der Alkohol das 3.3-Diphenyl-allylbromid. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit tiefgrüner Farbe; doch bildet sich mit Wasser das Carbinol nicht zurück, es entsteht vielmehr eine hochmolekulare, harzige Substanz. Ebenso verhält sich der Körper gegen ein Gemisch von Schwefelsäure und Eisessig.

<sup>1)</sup> vergl. die Mitteilung von K. Ziegler und C. Ochs, B. 55, 2257 [1922].

<sup>2)</sup> B. 37, 232 [1904].    <sup>3)</sup> J. pr. [2] 60, 248 [1899].

<sup>4)</sup> B. 39, 2537 [1906].

Im Gegensatz hierzu gibt der  $\gamma$ -Phenyl- $\beta$ -methyl-zimt-alkohol mit Schwefelsäure nur eine geringe Gelbfärbung, und Eisessig und konz. Schwefelsäure führen ihn unter Wasserabspaltung und Ringschluß glatt in das kürzlich von F. Mayer, A. Sieglitz und W. Ludwig<sup>1)</sup> beschriebene 1-Phenyl-2'-methyl-inden über. Die Methylgruppe am mittelständigen Kohlenstoffatom des  $\gamma$ -Phenyl- $\beta$ -methyl-zimtalkohols scheint also die Ringbildung zum Inden-Derivat sehr zu erleichtern, eine Beobachtung, die man auch bei der entsprechenden Zimtsäure machen kann. So wird die  $\beta$ -Phenyl-zimtsäure durch konz. Schwefelsäure nur in ganz untergeordnetem Maße in das 3-Phenyl-indon-(1) verwandelt, die Hauptmenge derselben polymerisiert sich zum Diphenyl-truxon<sup>2)</sup>. Dagegen liefert die  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -methyl-zimtsäure glatt das 3-Phenyl-2-methyl-indon-(1)<sup>3)</sup>.

Im Anschluß an diese Versuche haben wir eine Reihe von im Kern brom-substituierten Styrolen dargestellt, da wir diese bisher wenig untersuchte Körperklasse auf ihre Reaktionsfähigkeit mit Magnesium hin untersuchen wollten. Die zu erwartenden Grignardschen Verbindungen sollten zur Synthese von Benzol-Kohlenwasserstoffen mit zwei ungesättigten Seitenketten dienen. Dies Ziel hat sich jedoch nicht verwirklichen lassen, da die gebromten Styrole nur unvollkommen mit Magnesium in Reaktion zu bringen sind.

Als Ausgangsmaterial diente meist der aus *p*-Brom-benzyl-alkohol durch Oxydation leicht zugängliche *p*-Brom-benzaldehyd. Der erstgenannte Alkohol ist aus der Magnesiumverbindung des *p*-Dibrom-benzols und Formaldehyd leicht zugänglich. Der Aldehyd ließ sich mit Magnesium-brommethyl und -äthyl in *p*-Bromphenyl-methyl-carbinol und -äthyl-carbinol überführen, die dann bei der Wasserabspaltung *p*-Brom-styrol und *p*-Brom-propenyl-benzol lieferten. In ähnlicher Weise ließ sich aus dem *p*-Bromphenyl-magnesiumbromid und Aceton das *p*-Brom-isopropenyl-benzol darstellen. In ihren Eigenschaften schließen sich die im Kern bromierten Styrole eng an ihre bromfreien Stammsubstanzen an.

#### Beschreibung der Versuche<sup>4)</sup>.

Den früher (l.c.) beschriebenen Apparat zur Ausführung der Synthesen mit monomolekularem Formaldehyd haben wir noch etwas

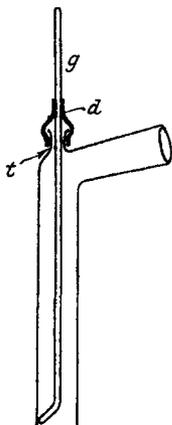
<sup>1)</sup> B. 54, 1401 [1921].

<sup>2)</sup> Stoermer und Foerster, B. 52, 1265 [1919]; R. de Fazi, G. 40, II 253 [1920]; C. 1920, III 244.

<sup>3)</sup> Rupe, B. 47, 43, 66 [1914]; R. de Fazi, C. 1916, I 1147.

<sup>4)</sup> Hrn. Dr. K. Bode, Hamburg, sagen wir für die Überlassung von Hilfsmitteln unseren besten Dank.

modifiziert. Die dreihalsige Woulffsche Flasche wurde gegen ein hohes, zylindrisches Gefäß von ca. 15 cm Höhe und 7–8 cm Weite, oder, bei



größeren Ansätzen, gegen eine geräumige Pulverflasche ausgetauscht. Als Verschuß diente in beiden Fällen ein weiter Kork, der vermittelt Bohrungen die verschiedenen, früher beschriebenen Zu- und Ableitungen sowie den Rührer trägt. Der Vorstoß zum Einleiten des Formaldehyds ist 2–3 cm weit. Er hat nebenstehende Form. Der kleine Tubulus *t* gestattet dem Glasstab *g* mittels der Gummidichtung *d* den Durchlaß. Ist der Versuch im Gange, so kann man mittels *g* leicht die am unteren Ende des Vorstoßes sich festsetzenden und denselben allmählich verstopfenden Krusten beseitigen. Die überschüssigen Äther- und Formaldehyd-Dämpfe werden nicht direkt ins Freie, sondern zunächst durch einen guten Kühler geleitet. Im übrigen kann man sich an die früher gegebene Vorschrift halten.

### 1-Methyl-4-oxymethyl-naphthalin (HL).

Man mischt 50 g 1-Methyl-4-brom-naphthalin mit 250 ccm absol. Äther und trägt allmählich 11 g frisch nach v. Baeyer aktiviertes Magnesiumpulver ein. Wenn schließlich auf Zusatz von Magnesium kein erneutes Aufsieden des Äthers mehr eintritt, setzt man den Rest des aktivierten Magnesiums zu, kocht noch ca. 1 Stde. und leitet dann den Formaldehyd aus 14 g Trioxymethylen ein. Die Aufarbeitung ergibt zunächst ein dickes Öl, aus dem sich nach längerem Stehen in der Kälte eine reichliche Krystallisation abscheidet, die nach dem Absaugen schon fast reines 1-Methyl-4-oxymethyl-naphthalin darstellt. Aus der öligen Mutterlauge läßt sich durch Abkühlen und Verreiben mit einem Gemisch von 1 Tl. Benzol und 3–4 Tln. Petroläther noch eine weitere Menge erhalten. Die Ausbeute beträgt ca. 40–50% der Theorie. Sie hängt wesentlich von der Güte des aktivierten Magnesiums ab.

Die Substanz krystallisiert aus Benzol in farblosen, kleinen Nadeln vom Schmp. 74–75°, ist in Alkohol und Äther leicht und in Petroläther schwer löslich.

0.1479 g Sbst.: 0.4529 g CO<sub>2</sub>, 0.0933 g H<sub>2</sub>O (nach Dennstedt).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 83.69, H 7.03.

Gef. » 83.45, » 7.06.

Das Phenylurethan schied sich im Laufe von 24 Stdn. aus der Lösung von 1.5 g Carbinol und 1.2 g Phenylisocyanat in 4–5 ccm trockenem Benzol in büschelförmig angeordneten Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol oder verd. Alkohol den Schmp. 103° zeigten.

0.1894 g Subst.: 6.97 ccm  $n_{D}^{20}/10$ -NH<sub>3</sub> (nach Kjeldahl).  
C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 4.81. Gef. N 5.16

1-Methyl-naphthaldehyd-(4) entstand aus dem eben beschriebenen Carbinol durch Oxydation mit der berechneten Menge Bichromat-Schwefelsäure (2-n.) bei 60—65° unter kräftigem Rühren. 15 g Carbinol lieferten 12.5 g = 84% der Theorie an Aldehyd, der unter 13 mm Druck bei 174—176° als schwach gelbliches Öl destillierte und bald zu langen, spießigen Krystallen erstarrte. Die Bisulfit-Verbindung scheidet sich leicht und vollständig ab, wenn man den geschmolzenen Aldehyd mit Bisulfitlauge und etwas Alkohol schüttelt. Der aus ihr zurückgewonnene Aldehyd bildet schneeweiße Nadeln, die aus Petroläther umkrystallisiert werden können und bei 33.5—34° schmelzen.

0.1151 g Subst.: 0.3579 g CO<sub>2</sub>, 0.0619 g H<sub>2</sub>O (nach Dennstedt).  
C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 84.67, H 5.93.  
Gef. » 81.61, » 6.01.

Semicarbazon: Farblose Blättchen aus Alkohol; Schmp. 228°.

0.1813 g Subst.: 0.4571 g CO<sub>2</sub>, 0.0926 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O N<sub>3</sub>. Ber. C 68.69, H 5.77.  
Gef. » 68.78, » 5.72.

Das Azin scheidet sich aus viel heißem Alkohol in hellgelben Kryställchen ab, die bei 166—167° schmelzen.

0.1291 g Subst.: 9.9 ccm N (21°, 745 mm, über Wasser).  
C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 8.33. Gef. N 8.18.

Die Darstellung des 2-Methyl-1-oxymethyl-naphthalins (IV.) ist der des 1-Methyl-4-oxymethyl-naphthalins völlig analog. 52 g 2-Methyl-1-brom-naphthalin gaben 34.5 g = 85% der Theorie Rohprodukt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol + Benzol wurden 23 g = 57% der Theorie an reiner Substanz vom Schmp. 136—137° erhalten.

0.1516 g Subst.: 0.4640 g CO<sub>2</sub>, 0.0956 g H<sub>2</sub>O (nach Dennstedt).  
C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 83.69, H 7.03.  
Gef. » 83.50, » 7.06.

Das Phenylurethan wird ebenso dargestellt, wie sein vorher beschriebenes Isomeres. Es schmilzt bei 127—128°.

0.2820 g Subst.: 10.19 ccm  $n_{D}^{20}/10$ -NH<sub>3</sub> (nach Kjeldahl).  
C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 4.81. Gef. N 5.03.

2-Methyl-1-chlormethyl-naphthalin krystallisiert aus der konz. Lösung des eben beschriebenen Alkohols in Eisessig nach dem Sättigen mit Salzsäuregas nach einiger Zeit in flachen Tafeln vom Schmp. 61—63° aus. Der Körper läßt sich aus Methylalkohol oder Eisessig umkrystallisieren und ist im übrigen leicht löslich.

0.1095 g Sbst.: 0.3030 g CO<sub>2</sub>, 0.0570 g H<sub>2</sub>O, 0.0207 g Cl (nach Dennstedt).  
 C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>Cl. Ber. C 75.58, H 5.82, Cl 18.60.  
 Gef. » 75.49, » 5.83, » 18.90.

Zur Darstellung des 2-Methyl-1-brommethyl-naphthalins löst man 5 g 2-Methyl-1-oxymethyl-naphthalin in wenig Eisessig, versetzt mit einem Überschuß einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig und erwärmt auf 60° (bei stärkerem Erhitzen verharzt die Substanz). Beim Erkalten scheidet sich das Bromid in langen, büscheligen Nadeln ab, die nach dem Umlösen aus Eisessig bei 87.5—89° schmolzen. Man bekommt 6.5 g = 92% der Theorie.

0.1278 g Sbst.: 5.41 ccm  $n_{10}^{20}$ -AgNO<sub>3</sub> (nach Baubigny).  
 C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>Br. Ber. Br 34.00. Gef. Br 33.83.

Die Versuche zur Darstellung des 2-Methyl-naphthaldehyds-(1), über die das Nötige schon im allgemeinen Teil gesagt ist, mögen hier übergangen werden.

### Reduktion des 2-Methyl-1-brommethyl-naphthalins.

In die Lösung von 5 g des bromhaltigen Körpers in 100 ccm feuchtem Äther preßte man 10 g Natriumdraht ein und versetzte von Zeit zu Zeit mit einem Tropfen Wasser, bis das Natrium verschwunden war, was 2—3 Tage dauerte. Die Aufarbeitung ergab einen völlig bromfreien, unter 11 mm Druck bei 123.5—124.5° siedenden Kohlenwasserstoff, der Baeyersches Reagens und Bromlösung schwach, aber deutlich entfärbte. Analyse und physikalische Konstanten bewiesen, daß ein durch wenig Dihydrokörper verunreinigtes Tetrahydro-1.2-dimethyl-naphthalin vorlag.

0.1150 g Sbst.: 0.3814 g CO<sub>2</sub>, 0.0987 g H<sub>2</sub>O (nach Dennstedt)  
 C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 91.08, H 8.92.  
 C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>. » » 89.93, » 10.07.  
 Gef. » 90.48, » 9.60.

$d_4^{23.5}$  0.9847,  $d_4^{23.8}$  0.9844,  $d_4^{20}$  0.988,  $n_D$  1.55298,  $n_D$  1.55762,  $n_B$  1.57082,  $n_\gamma$  1.58195 bei 23.8°;  $n_D^{20}$  1.5593.

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> [3]	51.49	51.84	1.08	1.74
Gef. . . . .	52.04	52.40	1.38	2.23
EM . . . . .	+ 0.55	+ 0.59	+ 0.30	+ 0.49
EΣ . . . . .	+ 0.34	+ 0.37	+ 28%	+ 28%
Tetrahydro-naphthalin <sup>1)</sup> EΣ . . . . .	+ 0.23	+ 0.25	+ 16%	+ 17%

Die geringen Differenzen rühren von dem Gehalt an Dihydrokörper her, zeigt doch das 1.2-Dihydro-naphthalin<sup>1)</sup> die Exaltationen EΣ + 1.05, + 1.13, + 45%, + 49%.

<sup>1)</sup> B 46, 2988 ff. [1913].

$\gamma$ -Phenyl-zimtalkohol (VII).

Man verarbeitete 9.5 g Magnesium, 90 g  $\beta, \beta$ -Diphenylvinylbromid (V.), 300 ccm absol. Äther und 18 g Trioxymethylen (das Magnesium wird mit Bromäthyl angeätzt) und erhielt zunächst ein dickes Öl, aus dem sich über Nacht etwas 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien-(1.3)<sup>1)</sup> abschied. Nach der Abtrennung dieses Körpers wurde das gesamte Öl mit der gleichen Gewichtsmenge Phthalsäure-anhydrid im gleichen Volumen Benzol 1 Stde. gekocht und darauf in Sodalösung gegossen. Das Natriumsalz des sauren Phthalsäure-esters schied sich in feinen, wasserhaltigen Blättchen ab. Man filtrierte ab, wusch das Salz mit Benzol nach und verseifte durch  $\frac{1}{2}$ —1-stündiges Kochen mit 15-proz. Natronlauge. Das erhaltene Öl erstarrte allmählich. Die Substanz läßt sich im Vakuum destillieren (Sdp.<sub>15</sub> 205°; Sdp.<sub>10</sub> 192°) und aus einem Gemisch von Petroläther und wenig Methylalkohol umkrystallisieren. Schmp. 61.5—63°. Die Ausbeute betrug 16 g = 21 % der Theorie.

0.1501 g Subst.: 0.1698 g CO<sub>2</sub>, 0.0935 g H<sub>2</sub>O (nach Dennstedt)

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 85.68, H 6.71.

Gef. » 85.39, » 6.97.

Das Acetat des  $\gamma$ -Phenyl-zimtalkohols entsteht beim 1-stündigen Kochen desselben mit Essigsäure-anhydrid und einer Spur konz. Schwefelsäure. Es geht im Vakuum unter 15 mm Druck bei 205° als dickes, wasserhelles Öl über, das nach längerer Zeit erstarrt. Schmp. 36—37.5°.

0.1201 g Subst.: 0.3582 g CO<sub>2</sub>, 0.0709 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.92, H 6.40.

Gef. » 81.10, » 6.58.

$d_4^{10.9}$  1.1003,  $d_4^{10.7}$  1.1005,  $d_4^{20}$  1.091,  $n_D$  1.57980,  $n_D$  1.58592,  $n_B$  1.60189,  $n_\gamma$  1.61734 bei 10.7°,  $n_D^{20}$  1.5817.

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C:CH.CH<sub>2</sub>.O.CO.CH<sub>3</sub> EΣ + 0.83 0.87 + 30 % + 36 %

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C:CH<sub>2</sub><sup>2)</sup> EΣ + 0.88 0.95 + 34 % + 38 %

Das Benzoat des  $\gamma$ -Phenyl-zimtalkohols bildet sich nach Schotten-Baumann. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol lag der Schmp. bei 89—90°.

0.0965 g Subst.: 0.2989 g CO<sub>2</sub>, 0.0505 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 84.06, H 5.77.

Gef. » 81.42, » 5.85.

Zur Reduktion des  $\gamma$ -Phenyl-zimtalkohols verwandte man 3 g Carbinol, 70 g absol. Alkohol und 6.6 g Natrium. Das Reaktionsprodukt besaß die Konstanten:

<sup>1)</sup> Bl. [3] 29, 683 [1903]; B. 51, 1991, 2035 [1921].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 84, 19 [1911].

Sdp.<sub>13</sub> 140—141°, Sdp.<sub>760</sub> 280°;  $d_4^{14.1}$  0.9951,  $d_4^{20}$  0.990;  $n_D^{14.1}$  1.56810,  $n_D^{20}$  1.5605.

Für 1.1-Diphenyl-propan ist angegeben:

Sdp.<sub>11</sub> 139°<sup>1)</sup>, Sdp.<sub>760</sub> 278.5—280°<sup>2)</sup>;  $d_4^{20}$  0.987 (aus  $d_4^{14}$  0.9919<sup>1)</sup>),  $d_4^{20}$  0.992 (aus  $d_4^{18.5}$  0.9938<sup>2)</sup>);  $n_D^{20}$  1.5630 (aus  $n_D^{14}$  1.5657<sup>1)</sup>).

3.3-Diphenyl-allylbromid,  $(C_6H_5)_2C:CH.CH_2.Br$ ,

wird aus dem Carbinol mit Bromwasserstoff-Eisessig in der Kälte dargestellt (Einwirkungszeit 2 Std.). Man gießt in Wasser, nimmt mit Äther auf, schüttelt mit Wasser durch und trocknet. Nach dem Absaugen des Äthers im Vakuum erhält man ein grünliches Öl, das in Kältemischung fest wird und nach dem Verreiben mit eisgekühltem Methylalkohol bei 37—39° schmilzt.

0.1205 g Sbst.: 4.41 ccm  $n_{10}^{AgNO_3}$ .

$C_{15}H_{13}Br$ . Ber. Br 29.26. Gef. Br 29.25.

Das 3.3-Diphenyl-allylbromid läßt sich nach Sommelet<sup>4)</sup> in den  $\gamma$ -Phenyl-zimtaldehyd überführen. Da zu diesem Versuch nur noch sehr wenig Material zur Verfügung stand, ließ sich der Aldehyd nur in Form seines Semicarbazons vom Schmp. 214—215° fassen.

0.0796 g Sbst.: 11.4 ccm N (24°, 746 mm, über Wasser).

$C_{15}H_{15}ON_3$ . Ber. N 15.83. Gef. N 15.62.

$\gamma$ -Phenyl- $\beta$ -methyl-zimtalkohol (VIII.)

läßt sich ebenso darstellen wie sein nächst niederes Homologes. Die Substanz siedet unter 11 mm Druck bei 184° und erstarrt zu derben, büschelig angeordneten Prismen, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 80—90°) bei 68—69° schmelzen. Die Krystalle lösen sich schwer in Petroläther, mäßig in Benzin, in den meisten übrigen Mitteln leicht.

0.1187 g Sbst.: 0.3720 g  $CO_2$ , 0.0755 g  $H_2O$  (nach Dennstedt).

$C_{16}H_{16}O$ . Ber. C 85.67, H 7.19.

Gef. » 85.50, » 7.12.

Das Benzol entsteht nach Schotten-Baumann. Es bildet nach dem Umlösen aus Benzin farblose Krystalle vom Schmp. 116°.

0.1051 g Sbst.: 0.3236 g  $CO_2$ , 0.0587 g  $H_2O$ .

$C_{23}H_{20}O_2$ . Ber. C 84.11, H 6.14.

Gef. » 84.00, » 6.25.

<sup>1)</sup> Klages, B. 37, 1450 [1904].

<sup>2)</sup> Konowalow, C. 1905, II 826.

<sup>3)</sup> Sabatier, C. 1912, II 1455.

<sup>4)</sup> C. r. 157, 852 [1913].

## 1-Phenyl-2-methyl-inden.

Löst man 2 g Carbinol in 20 ccm Eisessig und gibt langsam unter Kühlung eine Mischung von 5 ccm konz. Schwefelsäure und 10 ccm Eisessig zu, so scheiden sich sofort nach vorübergehender schwacher Gelbfärbung farblose Öltröpfchen ab. Man läßt noch einige Stunden unter öfterem Umschütteln stehen und arbeitet dann auf. Das Reaktionsprodukt (0.8 g) geht unter 11 mm bei 172—180° über, erstarrt und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 56.5°. Mit dem Ausgangsmaterial gibt die Substanz starke Schmp.-Depression. F. Mayer und seine Mitarbeiter<sup>1)</sup> fanden beim 1-Phenyl-2-methyl-inden Sdp.<sub>11</sub> 177° und Schmp. 57.5°. Damit dürfte die Identität bewiesen sein.

*p*-Brom-benzylalkohol

läßt sich in der mehrfach besprochenen Weise aus *p*-Dibrombenzol gewinnen. Das Rohprodukt wird durch Vakuum-Destillation gereinigt. Beispielsweise erhielt man aus 13 g Magnesium, 118 g Dibrombenzol in 250 ccm absol. Äther und 30 g Trioxymethylen bei der Destillation (11 mm) zunächst einen geringen Vorlauf, darauf als Hauptfraktion (125—140°) fast reinen *p*-Brom-benzylalkohol (75 g = 61% der Theorie), zum Schluß bis 160° ein Gemisch aus *p*-Brom-benzylalkohol und Terephthalylalkohol, das nicht getrennt wurde. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird der *p*-Brom-benzylalkohol leicht völlig rein erhalten. Oxydation mit der berechneten Menge Bichromat-Schwefelsäure bei 50—60° unter starkem Rühren führt ihn mit einer Ausbeute von 87% (d. i. 53% der auf Dibrombenzol berechneten Theorie) in den bekannten *p*-Brom-benzaldehyd vom Sdp.<sub>12</sub> 105—110° und dem Schmp. 57° über.

*p*-Bromphenyl-methyl-carbinol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br.CH(OH).CH<sub>3</sub>, entsteht aus dem *p*-Brom-benzaldehyd mit Magnesiumbrommethyl. Es kann auch aus *p*-Bromphenyl-magnesiumbromid und Acetaldehyd erhalten werden. Es ist ein glycerinartiges, farbloses Öl von lauchartigem Geruch, das zunächst süß schmeckt, jedoch bald ein brennendes Gefühl auf der Zunge hervorruft.

Sdp.<sub>15</sub> 133—134°, Sdp.<sub>11</sub> 127—128°;  $d_4^{15.2}$  1.4690,  $d_4^{20}$  1.463;  $n_D$  1.56713,  $n_D$  1.57190,  $n_D$  1.58619,  $n_D$  1.59650 bei 15.2°;  $n_D^{20}$  1.5697.

Daraus berechnet  $E_S + 0.15 + 0.15 + 20\% + 14\%$

<sup>1)</sup> l. c.

0.1068 g Sbst.: 5.32 ccm  $d_{10}^{17}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O Br. Ber. Br 39.76. Gef. Er 39.81.

*p*-Brom-styrol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br.CH:CH<sub>2</sub>,

wird aus diesem Carbinol durch 1-stündiges Erhitzen mit dem gleichen Gewicht frisch geschmolzenen Natriumbisulfats im Ölbad auf 150° erhalten. Man gießt in Wasser und nimmt mit Äther auf, wobei viel Polymerisationsprodukt zurückbleibt. Das *p*-Brom-styrol siedet bei 88.5—89.5° (83.5—84.5°) unter 16 mm (11 mm). Es ist eine leichtbewegliche, wassrhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei +4.5° zu blättrigen Krystallen erstarrt.

0.1010 g Sbst.: 0.2010 g CO<sub>2</sub>, 0.0395 g H<sub>2</sub>O, 0.0452 g Br (nach Dennstedt).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>Br. Ber. C 52.47, H 3.86, Br 43.67.

Gef. » 52.73, » 4.25, » 43.46.

Mit Brom entsteht das bekannte  $\alpha, \beta, p$ -Tribrom-äthylbenzol vom Schmp. 60—61°.

*p*-Bromphenyl-äthyl-carbinol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br.CH(OH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub> läßt sich in fast quantitativer Ausbeute aus *p*-Brom-benzaldehyd und Magnesium-bromäthyl darstellen. Es gleicht in seinen Eigenschaften dem niederen Homologen.

Sdp.<sub>11</sub> 138—139°;  $d_4^{16.3}$  1.4085,  $d_4^{16.4}$  1.4084,  $d_4^{20}$  1.404;  $n_D$  1.55779,  $n_D$  1.56227,  $n_B$  1.57505,  $n_\gamma$  1.58577 bei 16.4°;  $n_D^{20}$  1.5607.

Daraus berechnet E<sub>Z</sub> + 0.09 + 0.09 + 15°/o + 15°/o

0.1657 g Sbst.: 7.70 ccm  $d_{10}^{17}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O Br. Ber. Br 37.16. Gef. Br 37.14.

*p*-Brom-propenyl-benzol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br.CH:CH.CH<sub>3</sub>,

wurde in unreinem Zustand schon von Kishner<sup>1)</sup> als Öl erhalten. Die reine Substanz entsteht analog ihrem niederen Homologen. Sie ist fest, schmilzt bei 35°, riecht sehr angenehm nach Fenchel und polymerisiert sich nicht so leicht wie das *p*-Brom-styrol. Sie siedet im Vakuum bei 108—110° (11 mm), unter Atm.-Druck bei 238—239°.

0.1654 g Sbst.: 0.3308 g CO<sub>2</sub>, 0.0719 g H<sub>2</sub>O, 0.0660 g Br (nach Dennstedt).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>Br. Ber. C 54.83, H 4.60, Br 40.56.

Gef. » 54.56, » 4.86, » 39.90.

Das Dibromid schmolz bei 61—63°. Schramm<sup>2)</sup> gibt für das  $\alpha, \beta, p$ -Tribrom-propylbenzol den Schmp. 61° an.

Bei der Darstellung des

*p*-Brom-isopropenyl-benzols, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br.C(CH<sub>3</sub>):CH<sub>2</sub>, isolierte man das aus *p*-Bromphenyl-magnesiumbromid

<sup>1)</sup> C. 1913, II 2130.

<sup>2)</sup> B 24, 1336 [1891].

und Aceton zunächst entstandene Carbinol nicht in reinem Zustande, sondern spaltete direkt mit Natriumbisulfat Wasser ab. Das gebromte Styrol siedet im Vakuum bei  $110^{\circ}$  (11 mm), unter gewöhnlichem Druck bei  $228^{\circ}$ . Es wird bei  $+11^{\circ}$  fest und hat einen angenehmen Geruch.

0.1050 g Subst.: 0.2103 g  $\text{CO}_2$ , 0.0440 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0423 g Br (nach Dennstedt).  
 $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}$ . Ber. C 54.83, H 4.60, Br 40.56.  
 Gef. » 54.64, » 4.67, » 40.29.

Ein festes Dibromid konnte nicht erhalten werden.

Physikalische Konstanten der gebromten Styrole.

I. = *p*-Brom-styrol. II. = *p*-Brom-propenyl-benzol.

III. *p*-Brom-isopropenyl-benzol.

Nr.	$d_4^t$	$d_4^{20}$	$n_{\alpha}^t$	$n_D^t$	$n_{\beta}^t$	$n_{\gamma}^t$	$n_D^{20}$	t
I.	1.4098	1.401	1.59197	1.59931	1.61960	1.63801	1.5961	12.9 <sup>o</sup>
II.	1.3309	1.356	1.57746	1.58391	1.60372	1.62159	1.5934	41.0 <sup>o</sup>
III.	1.3592	1.350	1.57721	1.58346	1.60497	1.62089	1.5835	12.0 <sup>o</sup>

Molekular-Refraktionen.

Nr.	$M_{\alpha}$		$M_D$		$M_{\beta}-M_{\alpha}$		$M_{\gamma}-M_{\alpha}$	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
I.	42.38	43.92	42.72	44.36	1.11	1.65	1.78	2.72
II.	46.98	49.08	47.34	49.53	1.18	1.81	1.89	3.02
III.	46.98	48.29	47.34	48.71	1.18	1.63	1.89	2.68

I. =  $\text{C}_8\text{H}_7\text{Br}$  4. II. und III. =  $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}$  4.

Spezifische Exaltationen.

Nr.	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha}$
I.	+0.84 (+1.10)	+0.90 (+1.15)	+49% (-)	+53% (+45%)
II.	+1.07 (+1.10)	+1.11 (+1.15)	+53% (-)	+60% (+45%)
III.	+0.67 (+0.65)	+0.70 (+0.70)	+39% (-)	+42% (+30%)

Die fettgedruckten Zahlen geben zum Vergleich die »Normalwerte« der spez. Exaltationen<sup>1)</sup> an.

Marburg, Chemisches Institut der Universität.

<sup>1)</sup> v. Auwers und Eiseloher. J. pr. [2] 81, 6 [1911].