

(s. unter 9), leicht in guter Ausbeute erhalten. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt sie unter Zersetzung bei 200—202⁰, ohne flüssige Krystalle zu zeigen.

0.1610 g Sbst.: 0.4560 g CO₂, 0.145 g H₂O.

C₂₅H₄₀O₃. Ber. C 77.3, H 10.3. Gef. C 77.2, H 10.1.

II. Benzoessäure-[*p*-anisolazo-phenyl]-ester.

Um an einer Säure, welche für sich auch nicht die Erscheinung der liquokrystallinen Phase zeigt, diese hervorzurufen, wurde Benzoessäure in ihren Anisolazo-phenylester verwandelt, was durch Zusammenbringen von 6 g Benzoylchlorid, 10 g Anisolazo-phenol und 5 g Pyridin leicht gelang. Der Ester zeigt, aus Eisessig umkrystallisiert, flüssige Krystalle; als Schmelzpunkte wurden beobachtet 161⁰ und 173⁰. Ausbeute 10 g.

0.1206 g Sbst.: 8.5 ccm N (14⁰, 766 mm).

C₂₀H₁₆O₃N₂. Ber. N 8.4. Gef. N 8.3.

Rostock, Oktober 1928.

360. R. Stoermer und H. Kootz: Zur Kenntnis des sog. flüssigen Distyrols.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Rostock.]

(Eingegangen am 6. Oktober 1928.)

Gelegentlich der Konstitutions-Aufklärung des angeblichen Diphenyl-cyclobutans, das sich durch die Untersuchung von Stoermer und Thier¹⁾ als 1,3-Diphenyl-propen herausgestellt hatte, wurde zum Vergleich der Dibromide auch das schon lange bekannte „flüssige Distyrol“²⁾ herangezogen, und zwar ein Präparat, das von der Arbeit von Stoermer und Becker³⁾ über die Konstitution der sog. Distyrensäuren herrührte. Hr. Thier hatte bei dessen Bromierung neben dem schon früher von Fittig und Erdmann²⁾, sodann von Stobbe und Posnjak⁴⁾ beschriebenen Dibromid vom Schmp. 102⁰ noch eine kleine Menge eines höher (bei 129⁰) schmelzenden Dibromides beobachtet, das der Analyse nach ebenfalls die Formel C₁₆H₁₆Br₂ besaß. Schon die letztgenannten Forscher hatten die Möglichkeit der Entstehung eines weiteren Dibromides ins Auge gefaßt⁵⁾, ohne jedoch ein solches zu beobachten. Da die Auffindung des neuen Dibromides die Uneinheitlichkeit des Distyrols nicht ganz ausschloß, wurde jenes alte Distyrol-Präparat jetzt von uns einer nochmaligen Untersuchung unterworfen, mit dem Ergebnis, daß überraschenderweise nun überhaupt kein festes Dibromid daraus mehr gewonnen werden konnte, und die Einwirkung von Brom erfolgte unter starker Bromwasserstoff-Entwicklung, die sonst nur sehr unbedeutend zu sein pflegte.

Wir faßten zuerst die Möglichkeit ins Auge, jenes Dibromid vom Schmp. 129⁰ könne zu einem mit dem Distyrol C₆H₅.CH:CH.CH(CH₃).C₆H₅ bindungs-isomeren Kohlenwasserstoff C₆H₅.CH₂.CH:C(CH₃).C₆H₅ gehören, der bisher noch nicht bekannt war und den wir synthetisch aus Benzyl-

¹⁾ B. 58, 2607 [1925].

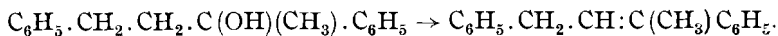
²⁾ Fittig und Erdmann, A. 216, 187 [1883].

³⁾ B. 56, 1440 [1923].

⁴⁾ A. 371, 287 [1909].

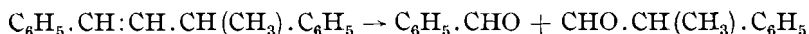
⁵⁾ A. 371, 296 [1909].

aceton und Magnesiumbrombenzol über das intermediäre Carbinol hinweg gewinnen konnten:



Dieses neue 1.3-Diphenyl-2-buten besaß die erwartete Zusammensetzung, da es bei der Ozonisation in Acetophenon und Phenyl-acetaldehyd zerfiel. Es gab ein Nitrosochlorid, aber kein krystallisiertes Dibromid, sondern entwickelte, mit Brom zusammengebracht, heftig Bromwasserstoff, wonach nur zähe Schmierer hinterblieben. Der Kohlenwasserstoff wurde dann auch zwecks Umlagerung in eine stereoisomere Form eine Zeitlang den Strahlen der Quarzquecksilberlampe ausgesetzt, um so eine vielleicht der Bromierung zugänglichere Form zu erhalten, doch konnte danach im Verhalten keine Änderung der Eigenschaften beobachtet werden. Damit schied also dieser Körper einstweilen für die weitere Untersuchung aus.

Wir wandten uns nun wieder jenem Distyrol-Präparat zu, das mehrere Jahre gestanden und früher das Dibromid vom Schmp. 102° neben der Verbindung vom Schmp. 129° sicher geliefert hatte. Die Ozonisierung brachte nun das überraschende Ergebnis, daß sich im Laufe der Zeit die Doppelbindung aus der 1.2- in die 2.3-Stellung verschoben hatte, da jetzt als Spaltstücke, wie bei dem neugewonnenen 1.3-Diphenyl-2-buten, Acetophenon und Phenyl-acetaldehyd sich nachweisen ließen. Da jenes Distyrol früher nicht gereinigt war, so schoben wir die Ursache der Umlagerung auf die Anwesenheit geringer Mengen von Schwefelsäure, die ihm von der Darstellung nach Fittig-Erdmann anhaften konnten. In der Tat wurde bei einer Neudarstellung des Distyrols, bei der die Zimtsäure nicht wenige Stunden, sondern 1 1/2 Tage mit mäßig verdünnter Schwefelsäure gekocht wurde, ein Produkt erhalten, das sich nun genau so wie jenes alte Präparat verhielt, also beim Bromieren heftig Bromwasserstoff abspaltete, kein festes Dibromid mehr lieferte und beim Ozonisieren Acetophenon und Phenyl-acetaldehyd ergab. Damit war bewiesen, daß Schwefelsäure eine Verschiebung der Doppelbindung bewirkt. Dieselbe Umlagerung konnte herbeigeführt werden, als reines Distyrol, welches ein festes, krystallisiertes Dibromid lieferte, drei Tage lang bei Gegenwart von etwas Jod in Schwefelkohlenstoff-Lösung dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde. Das danach durch Destillation gereinigte „Distyrol“ zeigte beim Bromieren starke Bromwasserstoff-Entwicklung, gab kein festes Dibromid mehr und zerfiel nach der Ozonisierung in der Hauptsache in Acetophenon und Phenyl-acetaldehyd, neben nur geringen Mengen von Benzaldehyd bzw. Benzoesäure. Dasselbe Distyrol ergab vor der Belichtung beim Ozonisieren nachweisbar nur Benzoesäure und Hydratropaaldehyd, wodurch die von Stobbe und Posnjak bewiesene Konstitution aufs neue erhärtet wurde:



Als nun größere Mengen reinen Distyrols der Bromierung unterworfen wurden, fanden wir neben dem reichlich auftretenden, übrigens immer nur unscharf bei 102° schmelzenden Dibromid auch in geringen Mengen jenes bei 129° schmelzende Produkt wieder und bei sorgfältiger Aufarbeitung der Mutterlaugen noch ein drittes Dibromid C₁₆H₁₆Br₂ vom Schmp. 79°. Nun enthält das von dem Distyrol, als dem 1.3-Diphenyl-1-buten, sich ableitende Dibromid C₆H₅·CHBr·CHBr·CH(CH₃)·C₆H₅ drei asymmetrische

Kohlenstoffatome, so daß theoretisch vier Racemformen denkbar sind. Es ist uns aber nicht gelungen, ein solches viertes Dibromid mit Sicherheit nachzuweisen, obwohl Andeutungen dafür vorhanden waren, worauf im Versuchsteil eingegangen werden wird.

Sowohl der unscharfe Schmelzpunkt des Dibromides 102° , wie der Umstand, daß ein Gemisch der Dibromide 102° und 129° nie eine Depression ergab, legten den Gedanken nahe, daß ersteres ein Gemisch sei, das als eine Komponente jenes neue, höher schmelzende Dibromid (129°) enthalte. Ein Wechsel des Lösungsmittels — statt Alkohol wurde niedrig siedender Petroläther zum Umkrystallisieren verwendet — ließ nun sofort den angeblich einheitlichen Körper vom Schmp. 102° als ein Gemisch erweisen. Die beiden Bestandteile waren das schon bekannte Dibromid vom Schmp. 129° und ein neues Dibromid vom Schmp. 122° , das ebenfalls der Formel $C_{16}H_{16}Br_2$ entsprach. Von dem bei 102° schmelzenden Körper war dann nichts mehr nachzuweisen, und er muß als einheitlicher Körper aus der Literatur ausscheiden. Wie so häufig, bilden also auch hier zwei Stereoisomere sehr stabile, einheitlich aussehende Mischkrystalle, die oft nur durch einen Zufall getrennt werden können. Mischt man beide Dibromide zu gleichen Teilen und krystallisiert sie aus Alkohol um, so erhält man den unscharfen Schmp. 102° .

Daß die drei Dibromide vom Schmp. 79° , 122° und 129° alle zu dem gleichen Kohlenwasserstoff, dem Distyrol, gehören, ließ sich dadurch noch erweisen, daß in jedem einzelnen Falle nach der Entbromung durch Zink ein ungesättigter, einheitlich siedender Kohlenwasserstoff wieder erhalten wurde, der, aufs neue bromiert, wieder alle drei Dibromide nebeneinander lieferte, ozonisiert, die gleichen Spaltungsprodukte, Benzaldehyd und Hydratropaaldehyd, bildete und den gleichen Brechungsindex besaß.

Fittig und Erdmann²⁾ geben an, daß bei genügender Vorsicht beim Bromieren des Distyrols sich eine Entwicklung von Bromwasserstoff fast ganz vermeiden lasse. Aber bei dem aus den Dibromiden regenerierten Distyrol wurde niemals Abspaltung von Bromwasserstoff bemerkt, und dies scheint zu beweisen, daß die Forscher, die sich früher mit der Untersuchung des Distyrols befaßten, immer ein mehr oder weniger stark durch das bindungs-isomere 1.3-Diphenyl-2-buten verunreinigtes Distyrol vor sich hatten. Und dadurch, daß die Mutterlaugen von der Bromierung nicht völlig aufgearbeitet wurden, mußte ihnen das leicht lösliche Dibromid vom Schmp. 79° entgehen.

Auch die Angaben über die Fluorescenz des Distyrols sind nicht aufrecht zu erhalten, das reine Distyrol ist völlig farb- und fluorescenzlos.

Die Brechungsindices der aus den drei Dibromiden regenerierten Distyrole sind ganz gleich (1.590), der des direkt dargestellten etwas niedriger (1.583), der jenes eingangs erwähnten, alten Präparates, welches das bindungs-isomere Buten enthielt, wurde noch niedriger gefunden (1.578), und dieses selbst, also das 1.3-Diphenyl-2-buten, hatte den Brechungsindex 1.577. Man kann also aus der hiernach leicht zu ermittelnden Kurve ersehen, daß das nach Fittig-Erdmann dargestellte Distyrol mit dem Brechungsindex 1.583 nur 47% reines Distyrol enthielt, neben 53% des 1.3-Diphenyl-2-butens. Damit steht auch in Einklang, daß beim Bromieren des nicht aus Dibromid regenerierten Distyrols die Ausbeute an festem Dibromid nur etwa die Hälfte der theoretischen beträgt.

Hr. Stobbe hatte die Freundlichkeit, uns ein altes, noch von Posnjak hergestelltes Präparat des Distyrols zu überlassen, das nach der Destillation im Vakuum, wobei ein beträchtlicher Rückstand an Polymeren hinterblieb, bromiert wurde. Das nicht völlig erstarrte Reaktionsprodukt hatte den unscharfen Schmp. 102° und konnte durch langsames Verdunsten seiner Petroläther-Lösung einwandfrei in die beiden Dibromide 122° und 129° zerlegt werden. Für eine Prüfung auf die Anwesenheit des 3. Dibromides reichte der Kohlenwasserstoff, von dem nur 0.55 g zur Verfügung standen, nicht aus.

Über die Einheitlichkeit des Distyrols in stereochemischer Hinsicht lassen sich sichere Angaben nicht machen.

Beschreibung der Versuche.

1.3-Diphenyl-2-buten.

Das für die Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffs nötige Benzyl-aceton wurde wesentlich glatter als durch Reduktion mit Natrium-amalgam durch katalytische Hydrierung von Benzal-aceton bei Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in alkohol. Lösung gewonnen. 40 g des ungesättigten Ketons in 100 ccm Alkohol nahmen in etwa 3 Stdn. die berechnete Menge Wasserstoff auf (6.65 l) und lieferten quantitativ Benzyl-aceton, das unter gewöhnlichem Druck bei $235-236^{\circ}$ siedete. 10 g davon wurden mit einer aus 10.6 g Brom-benzol und 1.64 g Magnesium gewonnenen Äther-Lösung der Magnesiumverbindung umgesetzt und das erhaltene Produkt mit Chlorammonium und Ammoniak zersetzt. Nimmt man statt dessen verd. Schwefelsäure, so wird an Stelle des Carbinols sofort der olefinische Kohlenwasserstoff erhalten. Bei der Vakuum-Destillation des Carbinols $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_5$ ging es zwischen $180-190^{\circ}$ bei 12 mm Druck als Öl über, das in der Vorlage wachs-artig erstarrte. Aus Petroläther kristallisiert es in verfilzten, langen Nadeln vom Schmp. $47-48^{\circ}$.

0.1111 g Sbst.: 0.3538 g CO_2 , 0.0796 g H_2O .

$C_{16}H_{18}O$. Ber. C 84.87, H 8.02. Gef. C 84.66, H 7.99.

Die Bildung des 1.3-Diphenyl-2-butens gelingt leicht aus dem Carbinol durch 4-stgdg. Kochen mit der 5-fachen Menge 20-proz. Schwefelsäure; das so gewonnene Buten siedet unter 12 mm Druck bei $169-170^{\circ}$ ohne Zersetzung und erstarrt nicht. Es entfärbt Permanganat und Brom-Lösung sehr rasch und zeigt das spezif. Gewicht 1.0149 bei $20.6^{\circ}/4^{\circ}$.

Die näheren Analysenzahlen gingen leider verloren.

$C_{16}H_{16}$. Ber. C 92.21, H 7.79. Gef. C 92.05, H 7.71.

Ein festes Bromierungsprodukt konnte niemals erhalten werden, auch wenn die berechnete Menge Brom in CS_2 bei stärkster Kühlung zur Einwirkung gebracht wurde. Stets trat heftige Entwicklung von Bromwasserstoff auf, und das Reaktionsprodukt bildete eine braune, dickflüssige Schmiere, die auch nach mehreren Monaten nicht erstarrte. In Alkohol schwer löslich, fällt sie beim Abkühlen wieder ölig aus. Bei vorsichtiger Behandlung mit alkoholischem Kali und nachfolgender Destillation im Vakuum wurde ein Produkt erhalten, das statt der für das Monobrom-olefin berechneten Menge Brom (27.8%) nur 5.2 und 4.95% Br enthielt.

Zwecks Ozonisierung wurde 1 g des Kohlenwasserstoffs, in 25 ccm trockenem Chloroform gelöst, so lange mit Ozon behandelt, bis eine Probe Brom-Lösung nicht mehr entfärbte. Sodann wurde das Lösungsmittel ver-

dunstet, der Rückstand auf dem Wasserbade mit Bisulfitlauge zersetzt und die gebildete Bisulfit-Verbindung abfiltriert und mit Äther gewaschen. Aus ihr entstand mit Soda ein Öl, das, mit Semicarbazid behandelt, leicht das bei 155–156° schmelzende Semicarbazon des Phenyl-acetaldehyds lieferte. Das Filtrat von der Bisulfit-Verbindung, ausgeäthert, ergab ein Öl, das, ebenfalls mit Semicarbazid behandelt, das Semicarbazon des Acetophenons auskrystallisieren ließ. Dessen Schmp. 106° wurde durch Mischprobe identifiziert. Danach ist das Olefin das 1,3-Diphenyl-2-buten.

Die Gewinnung eines festen Nitrosochlorides gelang folgendermaßen: Gleiche Molekeln des Olefins und frisch dargestellten Äthylnitrits wurden unter starker Abkühlung mit 1 Mol. rauch. Salzsäure, die mit Eisessig verdünnt war, versetzt. Alkohol-Zusatz beschleunigte die Abscheidung des Nitrosochlorids, das weiße Krystalle bildete und, wie die meisten Nitrosochloride, einen unscharfen Schmp. (126°) unt. Zers. zeigte. Ein Nitrolamin daraus mit Diäthylamin oder Anilin zu erhalten, war nicht möglich, da die Substanz verharzte.

Eine vorsichtige Oxydation des Diphenyl-butens mit Permanganat lieferte neben Phenyl-essigsäure (Mischprobe) wieder Acetophenon, das als Semicarbazon nachgewiesen wurde.

1,3-Diphenyl-1-buten (flüssiges Distyrol).

Zur Untersuchung kam zunächst ein Präparat, das, nach dem Verfahren von Fittig und Erdmann²⁾ hergestellt, etwa 3–4 Jahre ungereinigt gestanden hatte und bei der Destillation im Vakuum bei 12 mm den Sdp. 169–170°, sowie schön blaue Fluorescenz zeigte. Bei der Bromierung in CS₂ trat, auch unter starker Kühlung, heftige Bromwasserstoff-Entwicklung auf, und das Produkt bildete nach Verdunstung des Lösungsmittels eine tiefbraune Schmiere, aus welcher sich auch mit verschiedenen anderen Lösungsmitteln kein fester Körper abschied. Nach der Ozonisierung fanden sich als Spaltstücke, wie bei dem 1,3-Diphenyl-2-butan, nur Phenyl-acetaldehyd und Acetophenon, die beide als Semicarbazone nachgewiesen wurden. Daneben wurde nur in ganz geringer Menge Benzoesäure gefunden. Es hat also bei diesem Produkt im Laufe der Jahre, vermutlich durch kleine Mengen anhaftender Schwefelsäure verursacht, eine Verschiebung der Doppelbindung aus der 1,2-Stellung in die 2,3-Stellung stattgefunden. Dagegen gab ein anderes, noch älteres Präparat, das durch Destillation gereinigt und im Dunkeln aufbewahrt war, bei der Bromierung ein unscharf bei 102° schmelzendes Dibromid, war also im wesentlichen unverändert.

Wir haben daher die Darstellung des Distyrols aus Zimtsäure nach dem Fittig-Erdmannschen Verfahren unter Verwendung von Schwefelsäure verschiedener Konzentration und verschieden langer Erhitzungsdauer von neuem untersucht und sind zu folgenden Ergebnissen gelangt:

Zunächst wurde die Zimtsäure mit Schwefelsäure erhitzt, welche mit der gleichen Menge Wasser verdünnt war, und zwar 8, 16, 24 und 36 Stdn. Das durch die kürzeste Kochdauer erhaltene Distyrol fluorescierte tiefblau und besaß den Sdp. 175–176° bei 14 mm Druck. Beim Bromieren bildete sich unter ganz schwacher Bromwasserstoff-Entwicklung ein nicht ganz festes Dibromid, das aus Alkohol nicht ganz scharf bei 102° schmolz, einem Schmelzpunkt, den Fittig und Erdmann als konstant ansahen. Bei der Ozonisation wurden als Spaltstücke Benzaldehyd bzw. Benzoesäure und Hydratropaaldehyd beobachtet, letzterer als Semicarbazon vom bekanntesten Schmp. 152–153° nachgewiesen.

Bei längerem Erhitzen mit der gleichen Schwefelsäure wurde die Fluorescenz immer schwächer, die Abgabe von HBr bei der Bromierung immer

stärker; nach 16-stdg. Erhitzen konnten die Bromide 102⁰ und 129⁰ beobachtet werden, nach 24-stdg. Erhitzen nur wenige Krystalle vom Schmp. 129⁰, und nach 36-stdg. Kochen fehlte die Fluorescenz ganz, und das erhaltene Bromid fiel stets völlig ölig aus. Das zuletzt gewonnene Distyrol hatte noch den gleichen Siedepunkt, ergab aber beim Ozonisieren als nachweisbare Spaltungsprodukte nur Acetophenon und Phenyl-acetaldehyd, so daß man eine fast vollständige Verschiebung der Doppelbindung in die β,γ -Stellung annehmen muß.

Verdünnte man die Schwefelsäure mit 1½ Teilen Wasser, so war nur die Ausbeute an Distyrol etwas größer, sonst änderte sich an den vorher beobachteten Erscheinungen nicht viel. Nach 72-stdg. Kochen war nur noch das 1,3-Diphenyl-2-buten nachweisbar. Das bei 8-stdg. Kochen gewonnene reinste Distyrol wurde unter verschiedenen Bedingungen, in Schwefelkohlenstoff gelöst, bei Gegenwart von etwas Jod an der Sonne belichtet. Nach 3-tägiger Belichtung wurde destilliert und ein beträchtlicher Rückstand an Polymeren erhalten, ohne daß der Siedepunkt sich änderte; die Fluorescenz fehlte völlig, beim Bromieren heftige HBr-Entwicklung, kein festes Bromid. Beim Ozonisieren Acetophenon und Phenyl-acetaldehyd, und nur Spuren von Benzoesäure. Unbelichtet, ergab dieses Präparat bei der Ozon-Spaltung nachweisbar Benzoesäure und Hydratropaaldehyd. Also war auch durch die Belichtung eine Verlagerung der Doppelbindung eingetreten.

Zwecks näherer Untersuchung der Dibromide wurden größere Mengen aus Alkohol umkrystallisiert, wobei meist in den Mutterlaugen von dem Dibromid 102⁰ ein Bromid mit dem Schmp. 72—73⁰ gefunden wurde, das wir zuerst für Styrol-dibromid hielten, weil von Fittig und Erdmann Styrol als Zersetzungsprodukt des Distyrols beobachtet war. Aber bei weiterem Umkrystallisieren erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 79⁰, und die Analyse zeigte, daß das Bromid der Formel $C_{16}H_{16}Br_2$ entsprach.

0.1259 g Sbst.: 0.1287 g AgBr.

$C_{16}H_{16}Br_2$. Ber. Br 43.44. Gef. Br 43.29.

$C_8H_8Br_2$ (Styrol-dibromid). Ber. Br 60.6.

Aus ihm, wie aus dem angesammelten Dibromid (129⁰) wurde durch Kochen mit Alkohol und Zinkstaub der Kohlenwasserstoff regeneriert, der in beiden Fällen den Sdp. 175—176⁰ bei 14 mm Druck zeigte und vollkommen frei von jeder Fluorescenz war. Beim Wiederbromieren trat keine HBr-Abspaltung mehr ein, das Bromierungsprodukt erstarrte völlig. Die Hauptmenge (aus Alkohol) schmolz bei 102⁰ (Nadeln), ein geringer Teil bei 129⁰, und daneben fanden sich grobe Plättchen vom Schmp. 79⁰, die mechanisch herausgelesen wurden. In der Annahme, daß das am höchsten und am niedrigsten schmelzende Dibromid Mischkrystalle vom Schmp. 102⁰ liefern können, wurden beide zu gleichen Teilen mechanisch wie durch Zusammenschmelzen gemischt. Der Schmelzpunkt sank auf 63 bis 70⁰, und durch Umkrystallisieren konnten beide Komponenten leicht wieder getrennt werden.

Da das Dibromid 102⁰ aber trotz unzählige Male wiederholter Krystallisation aus Alkohol niemals einen ganz scharfen Schmelzpunkt zeigte, wurde das Lösungsmittel gewechselt. Aus niedrig siedendem Petroläther (Sdp. 30 bis 50⁰), dem etwas Äther zugesetzt war, schieden sich nach 24 Stdn. frei-

willigen Verdunstens in einem Exsiccator, dessen Hahn geöffnet war, zunächst derbe Stäbchen und quadratische Blättchen aus, die, mit der Pinzette entfernt, scharf bei 129° schmolzen. Bei weiterem Eindunsten fielen neben den derben Krystallen auch lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, die bei 119° schmolzen und nun nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den scharfen Schmp. 122° zeigten. Beide Verbindungen, zu gleichen Teilen gemischt und aus Alkohol krystallisiert, ergaben das unscharf bei 102° schmelzende „Distyrol-dibromid“.

Die Analyse des Bromids vom Schmp. 122° ergab:

o.1386 g Sbst.: o.1413 g AgBr. — $C_{16}H_{16}Br_2$. Ber. Br 43.44. Gef. Br 43.39.

Bei der Verarbeitung sehr beträchtlicher Mengen Distyrol (aus mehreren hundert Gramm Zimtsäure) auf die Dibromide wurde zunächst aus Alkohol das Mischprodukt vom Schmp. 102° und aus der Mutterlauge das Dibromid vom Schmp. 79° isoliert, sodann das erstere aus niedrig siedendem Petroläther unter Zusatz von Äther langsam zur Krystallisation gebracht. Es gelang so, das Dibromid 129° in derben Krystallen von Bohnengröße und das Dibromid 122° in Nadeln von 1 mm Stärke und 4 cm Länge zu erhalten. Die mechanische Trennung gelang leicht, teils mit der Pinzette, teils mit Drahtsieben von verschiedener Stärke. Von jedem wurden gegen 25 g erhalten und fast ebensoviel an dem bei 79° schmelzenden Dibromid aus den alkoholischen Mutterlauen. Aus allen drei Dibromiden wurde der Kohlenwasserstoff Distyrol durch Zinkstaub wiedergewonnen und aufs neue bromiert. Der Siedepunkt war in allen Fällen der gleiche, $175-176^{\circ}$ bei 14 mm Druck, der Brechungsindex 1.590. Bei der Wiederbromierung des völlig fluorescenz-freien Kohlenwasserstoffs trat keine Entwicklung von Bromwasserstoff auf, und in jedem Falle wurden alle drei Dibromide isoliert. Die Ozonisierung ergab bei allen dreien Benzaldehyd und Hydratropaldehyd.

Durch weitere Fraktionierung der Mutterlauge von dem Dibromid 79° sank der Schmelzpunkt immer weiter, zuletzt bis auf $55-65^{\circ}$, ohne daß ein einheitlich und scharf schmelzendes viertes Dibromid isoliert werden konnte. Der tiefste Schmelzpunkt, der bei einer aus Gemischen der Dibromide 79° und 102° aufgenommenen Schmelzpunktkurve gefunden wurde, lag bei 65° (60% Dibromid 79° und 40% Dibromid 102°), so daß die Möglichkeit vorhanden ist, daß auch noch das fehlende 4. Dibromid darin sich findet.

Rostock, Oktober 1928.

361. D. Butescu:

Über eine Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen auf trockenem Wege.

(Eingegangen am 10. August 1928.)

Bei organischen Substanzen, welche Schwefel, Arsen, Phosphor und Thallium enthalten, pflegt man den Kohlenstoff mit dem von Brunner (1855) und von Messinger¹⁾ vorgeschlagenen Chromsäure-Gemisch (Chrom-

¹⁾ B. 21, 2910 [1888].