

Mit etwas mehr als dem gleichen Gewichte Jod behandelt nach der Kékulé'schen Vorschrift¹⁾, wurde unter starker Jodwasserstoffentwicklung ein Kohlenwasserstoff erhalten, dessen Siedepunkt zwar wegen zu geringer Menge nicht bestimmt werden konnte, dessen Oxydationsprodukte aber, p. Toluylsäure (Schmp. 173—176°) und Terephitalsäure, unzweifelhaft auf p. Cymol hinweisen. Bei Anwendung grösserer Jodmengen verharzt das Terpen ausserordentlich leicht.

Anschliessend an diese Arbeit werde ich in der nächsten Zeit im Stande sein, über andere Produkte, aus dem Petersiliensaamen gewonnen, zunächst über das Apiin, dessen Untersuchung fast beendigt ist, dann über das Apiol, den Petersiliencampher und das feste Fett des Saamens Mittheilung zu machen.

Erlangen, im Februar 1876.

68. Br. Radziszewski: Ueber Phenylbutyle und das normale Phenylbutylen.

(Eingegangen am 17. Februar 1876.)

Früher habe ich gezeigt (diese Berichte Bd. VII, S. 140), dass durch Einwirkung von Brom auf siedende aromatische Kohlenwasserstoffe, die in ihren Seitenketten mehr als ein Atom Kohlenstoff enthalten. Substitutionsprodukte, die bei der trocknen Destillation Bromwasserstoffsäure verlieren und in die Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel $C_6H_5 \cdots C_nH_{2n-1}$ übergehen, erhalten werden. Ich habe auf diese Weise aus Phenylallyl das Styrol, $C_6H_5 \cdot C_2H_3$ und aus normalem Phenylpropyl das Phenylallyl $C_6H_5C_3H_5$ erhalten. Das letzte hat sich als identisch mit dem von Fittig aus Zimtalkohol durch Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi erhaltenen Allylbenzol erwiesen. — Beim weiteren Verfolgen dieser Reaction habe ich verschiedene Phenylbutyle untersucht, die der Theorie nach ziemlich zahlreich sein müssen. Es wurde aber bis jetzt nur eins von Riess erhalten und beschrieben, das ich als α -Phenylisobutyl, $C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots CH(CH_3)_2$ unterscheiden will. Das nach der Fittigschen Methode erhaltene α -Phenylisobutyl, durch Einwirkung vom metallischen Natrium auf eine ätherische Lösung eines Gemisches von Bromisobutyl und Brombenzol, soll nach Riess den Siedepunkt 159—160° besitzen; nach meinen Beobachtungen aber siedet genannter Kohlenwasserstoff bei 167.5 und besitzt bei 15° C. das spec. Gewicht 0.89.

¹⁾ Kékulé, diese Ber. VI, S. 438, cfr. auch Oppenheim, diese Ber. VI, S. 915, Oppenheim und S. Pfaff, diese Ber. VII, S. 625.

C₂H₅

Das mit vorigem isomere β -Phenylisobutyl C₆H₅CH₂
C₂H₅

habe ich durch Einwirkung des Zinkäthyls auf eine ätherische Lösung des Phenylbromäthyls, C₆H₅—CHBr—CH₃, erhalten. Die Reaction geht hier anfangs ziemlich ruhig, nach einiger Zeit aber wird sie sehr heftig und kann sogar ungeachtet der sorgfältigsten Abkühlung bei grösseren Quantitäten das Zertrümmern der Kolben verursachen.

β -Phenylisobutyl ist eine farblose Flüssigkeit, von einem eigentlichen charakteristischen Geruch, der ganz anders als der des α -Phenylisobutyls ist; es siedet bei 170—172° C. und besitzt bei 16° C. das spec. Gew. 0.8726. Seine Dampfdichte wurde im Hofmannschen Apparate, im Anilindampfe zu 4.80 gefunden (berechnet 4.64). Zugleich mit diesem Kohlenwasserstoffe entstehen noch einige andere die über 300° sieden und zu der Reihe der von Zincke und Baeyer entdeckten weiter kondensirten Kohlenwasserstoffe zu gehören scheinen.

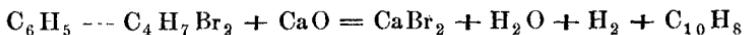
Das normale Phenylbutyl habe ich erhalten durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine Mischung von Chlor- oder Brombenzyl und des normalen Propylbromür. Ich habe mich überzeugen können, das man die beste Ausbeute (fast quantitative) erhält, wenn man zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes das reine Gemisch der beiden Bromüre ohne Aether anwendet. Man braucht es nur einige Stunden mit Natrium auf einem Sandbad zu digeriren, dann abzudestilliren und schliesslich über Natriuni zu rectificiren.

Das normale Phenylbutyl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr angenehmen Geruch, siedet constant bei 180° C. und besitzt bei 16° C. das spec. Gewicht 0.8622.

Durch Einwirkung des Broms auf das siedende normale Phenylbutyl erhält man ein Substitutionsprodukt, dass bei der Destillation Bromwasserstoffsäure verliert. Es scheint aber, dass dabei zu gleicher Zeit zwei verschiedene Körper entstehen, von denen der eine sich leicht polymerisiert, während der zweite, ohne sich zu ändern, sich erwärmen und destilliren lässt. Letzterer siedet bei 186° und ist das normale Phenylbutylen. Seine Dampfdichte wurde im Hofmannschen Apparate im Anilindampfe zu 4.54 (berechnet 4.57) gefunden. Mit Brom verbindet sich dieser Kohlenwasserstoff und liefert einen Körper, der aus Alkohol in weissen, seidenglänzenden Nadeln kristallisiert. Die Nadeln besitzen die Zusammensetzung C₁₀H₁₂Br₂ und schmelzen bei 70—71.

Wie man aus den Eigenschaften des Phenylbutylen sieht, ist es nur isomer mit dem von Aronheim aus Chlorbenzyl und Jodallyl erhaltenen, welches mit Brom nur einen flüssigen Körper giebt, der über Kalk destillirt Naphtalin liefert. Es schien mir daher interessant zu untersuchen, ob mein festes Dibromid unter ähnlichen Bedingungen

auch Naphtalin liefern wird. Zu dem Ende habe ich in einer Glassröhre einige Gramme des festen Phenylbutylenbromids mit Kalk gemischt und über einer Schicht reinen Kalkes der Destillation unterworfen. Das erhaltene Produkt war anfangs flüssig, jedoch nach dem Abblasen der flüchtigeren Verunreinigungen krystallisierte es in feinen Blättchen, die den charakteristischen Geruch des Naphtalins besaßen. Sie wurden zwischen Filtrirpapier abgepresst, der Sublimation unterworfen und auf diese Weise habe ich einen Körper erhalten, der seinem Geruch, Krystallform und seinem Schmelzpunkt nach vollkommen mit dem Naphtalin übereinstimmte. Die Reaction erfolgte also auch hier, grösstentheils nach der Gleichung:



Endlich kann ich noch erwähnen, dass bei der Einwirkung des Broms sich das siedende Cymol (aus Kampher) ähnlich wie die anderen Kohlenwasserstoffe verhält; die dabei entstehenden Produkte habe ich jedoch nicht näher untersucht.

Lemberg, 10. Februar 1876.

69. O. Wallach und P. West: Zur Kenntniss des Aethyl- und des Methyl-Oxamethan.

(Eingegangen am 17. Februar.)

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ ist bereits angezeigt worden, dass durch Einwirkung von trockenem Aethylamin auf Aethyloxalat hauptsächlich Monoäthyloxamethan $\begin{matrix} \text{CONHC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ entsteht und es

wurden damals auch schon die Folgerungen hergeleitet, welche sich aus dieser Thatsache für die Reindarstellung der Aethylbasen ergeben.

Seitdem haben wir den Monoäthyloxaminsäureäther, welcher sich in reichlicher Menge gewinnen lässt, auch nach anderen Richtungen hin untersucht.

Durch Einwirkung von Aminen auf denselben erhält man leicht gemischte substituirte Oxamide. Das durch Einwirkung von Ammoniak entstehende Monoäthyloxamid haben wir schon beschrieben²⁾; ferner gab uns Anilin und Aethyloxamethan:

¹⁾ Diese Ber. VIII, 760.

²⁾ Ebend. 762.