

eine einheitliche chemische Ursache zurückgeführt werden kann. Aus diesem Grunde habe ich mich bemüht, eine gemeinsame einfachere photochemische Erscheinung an Farbstoffen aufzufinden, welche in der Vergrößerung der Gaslöslichkeit in den bestrahlten Lösungen vorzuliegen scheint. Als Ursache dieser Erscheinung nehme ich aus verschiedenen Gründen Kondensationskerne an, die im Lichte entstanden sind. Dadurch bilden sich lokale Konzentrationsvergrößerungen, durch welche gewöhnliche chemische Reaktionen, die im Dunkeln nicht stattfinden, merkbar beschleunigt werden können. Welcher Art diese rein chemischen Vorgänge bei den verschiedenen Farbstoffgruppen und ihren einzelnen Repräsentanten sind, kann nur die in jedem speziellen Fall durchgeführte Untersuchung lehren.

Die hier an Farbstofflösungen beobachteten Erscheinungen konnten auch bei anderen photochemisch interessanten Substanzen, wie Chininsulfat, Blutlaugensalz und Uranylnitrat nachgewiesen werden. Es scheint daher erlaubt, Kondensationskerne mit adsorbierenden Eigenschaften zur Erklärung und zum Verständnis von sehr verschiedenartigen chemischen Wirkungen des Lichtes anzunehmen. Hierauf soll in den folgenden Mitteilungen¹⁾ eingegangen werden.

Hrn. L. G. Smith aus Boston spreche ich für seine wertvolle Unterstützung bei den Vorversuchen zu dieser Arbeit meinen besten Dank aus.

19. H. Rupe und J. Bürgin: Kohlenwasserstoffe aus Cinnamylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2Cl$ (Styrylchlorid*).

(Eingegangen am 20. Dezember 1909.)

Zur Ergänzung der in unserem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Körper war es wünschenswert, die Gruppe $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2$ in optisch-aktive Körper einzuführen. Das schien am einfachsten zu erreichen, wenn das aus Cinnamylchlorid und Magnesium entstehende Grignardsche Salz mit aktiven cyclischen Ketonen in Reaktion gebracht wurde.

Cinnamylchlorid reagiert in ätherischer Lösung mit Magnesium ganz normal; versucht man jedoch das gebildete Grignardsche Salz an einen Aldehyd oder ein Keton anzulagern, so beobachtet man keine

¹⁾ Einige Anwendungen auf rein photochemischem und photographischem Gebiet wurden schon in dem Vortrag in der Sitzung vom 13. Dezember 1909 kurz mitgeteilt.

Einwirkung. Versetzt man mit Wasser, so erhält man ein Gemenge zweier Kohlenwasserstoffe.

Cinnamylchlorid (Styrylchlorid), $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot Cl$.

Cinnamylchlorid wird immer noch am besten so dargestellt, wie schon Ramdohr¹⁾ 1858 verfuhr, durch Einleiten von Salzsäuregas in Zimtalkohol, eine Arbeitsweise, die kürzlich von Emde²⁾ bei Gelegenheit seiner interessanten Untersuchungen über die Styrylamine noch verbessert wurde, und die wir hier noch ergänzen. Wir leiteten in 100 g Zimtalkohol bei 0° so lange trockne Salzsäure ein, bis die Gewichtszunahme 37 g betrug; die Masse ist dann ganz verflüssigt, und beim Eingießen in Eis wird das braunrote Produkt farblos. Man nimmt in Äther auf, schüttelt mit Soda und trocknet über Chlorcalcium. Das Chlorid siedet unter 12 mm Druck bei 116—117° sehr konstant, die Ausbeute beträgt 92—93 % der Theorie. Leichtbewegliche Flüssigkeit, die in einer Kältemischung allmählich zu großen, weißen Nadeln erstarrt, deren Schmelzpunkt bei 8—9° liegt.

0.2376 g Sbst.: 0.1992 g AgCl. — 0.3069 g Sbst.: 0.2846 g AgCl.

C_9H_9Cl . Ber. Cl 23.03. Gef. Cl 23.55, 22.93.

Das Chlorid wurde von uns auch durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Zimtalkohol in trockenem Benzol dargestellt, die Ausbeute betrug nach diesem Verfahren bloß 62.5 % der Theorie.

Cinnamylbromid.

13.4 g Zimtalkohol werden in trockenem Benzol mit 18.5 g Phosphortribromid eine halbe Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Man gießt von der phosphorigen Säure ab und destilliert zuerst das Benzol auf dem Wasserbade, dann das Bromid unter vermindertem Druck. Der Körper geht unter 10 mm bei 130° als farblose Flüssigkeit über, die in der Vorlage sofort erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das Bromid schöne, weiße Nadeln vom Schmp. 30°. Seine Dämpfe reizen die Augen heftig, auf der Haut wirkt es ätzend.

0.3905 g Sbst.: 0.3755 g AgBr.

C_9H_9Br . Ber. Br 40.85. Gef. Br 40.61.

Kohlenwasserstoffe aus Cinnamylchlorid.

In einem geeigneten Kolben, in dem ein kräftig wirkender Rührer sich bewegt, bringt man 12 g Magnesiumspäne, von denen die Hälfte nach Baeyer

¹⁾ Ramdohr, Jahresb. d. Chemie 1858.

²⁾ Emde, Chem. Zentralbl. 1906, II, 1420; 1909, II, 514; diese Berichte 42, 2593 [1909]; vergl. auch Posner, diese Berichte 26, 1856 [1893]; Schmidt, Chem. Zentralbl. 1905, I, 931

und Villiger aktiviert worden ist, und 150 g Äther. Man versetzt mit einigen Tropfen Cinnamylchlorid und erwärmt; wenn der Äther kocht, fängt die Reaktion sogleich an und geht ohne Erwärmen flott zu Ende. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in Form einer weißen Paste ab. Da, wie schon oben bemerkt, diese Magnesiumverbindung mit Aldehyden und Ketonen nicht reagiert, zersetzt man mit eiskalter Salmiaklösung und trocknet den Äther mit Pottasche. Nach dem Verjagen des Äthers bleibt ein farbloses Öl zurück; man stellt es in einen Vakuumexsiccator und evakuiert, indem man mittels einer Capillare Luft durch das Öl streichen läßt. Auf diese Weise gelingt es, den Äther ganz zu entfernen, ein Teil des Öles verwandelt sich dabei in einen festen Körper. Durch Einstellen in ein Kältegemisch wird die Menge des letzteren noch vergrößert; man saugt dann den öligen Kohlenwasserstoff über einen Platinkonus in einem auf 0° gehaltenen Trichter ab und streicht den festen Rückstand auf Ton. 67 g Cinnamylchlorid liefern 57 g Kohlenwasserstoffgemenge, wovon 10–15 g fester Körper. Es sei noch erwähnt, daß man mit Cinnamylbromid genau das gleiche Ergebnis erzielt.

Fester Kohlenwasserstoff: 1.6-Diphenyl-hexadien-1.5,
 $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$,

Der feste Kohlenwasserstoff läßt sich leicht aus Alkohol oder Eisessig, worin er in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisieren: man erhält ihn dann in großen, aber sehr dünnen, unregelmäßigen, weißen, glänzenden Blättchen, die ähnlich wie Zimtaldehyd riechen. Er schmilzt bei 82° und siedet unter 11 mm Druck bei 211°. Die Krystalle besitzen eine sehr hübsche, deutliche, rötlich-blaue Fluoreszenz, ebenso fluorescieren auch die Lösungen.

0.1448 g Sbst.: 0.7984 g CO_2 , 0.1635 g H_2O . — 0.2106 g Sbst.: 0.7149 g CO_2 , 0.1499 g H_2O .

$C_{18}H_{18}$. Ber. C 92.26, H 7.74.
 Gef. » 92.03, 92.58, » 7.80, 7.96.

Der Kohlenwasserstoff löst sich leicht in Aceton, Chloroform, Benzol, Benzin und Pyridin, weniger leicht in Äther, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Eisessig.

Die Konstitution des festen Kohlenwasserstoffes geht daraus mit Sicherheit hervor, daß er leicht ein Tetrabromid liefert.

Tetrabromid.

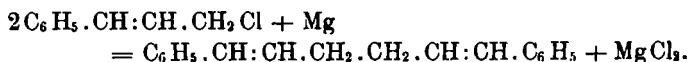
Der Kohlenwasserstoff wurde in niedrig siedendem Petroläther gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit 4 Atomgew. Brom versetzt. Erst gegen das Ende der Operation färbt sich die Flüssigkeit rot, dabei entweicht etwas Bromwasserstoff. Während des Bromierens scheidet sich das in Petroläther fast unlösliche Additionsprodukt in weißen Krystallen ab; sie werden nach dem Absaugen aus einem Gemisch von Aceton und Äthylalkohol mehrmals umkrystallisiert. Das Tetra-

bromid bildet weiße, federförmige Nadeln; sie sind auch in heißem Alkohol ziemlich schwer, leichter in Aceton löslich. Schmp. 194° ohne Zersetzung.

0.2632 g Sbst.: 0.3562 g AgBr.

$C_{18}H_{18}Br_4$. Ber. Br 57.74. Gef. Br 57.60.

Die Einwirkung des Magnesiums auf das Chlorid, die zur Bildung des festen Kohlenwasserstoffs führte, kann nach der Gleichung erklärt werden:



Flüssiger Kohlenwasserstoff: 1.4-Diphenyl-1-äthyl-buten-3.
 $C_6H_5.CH.CH_2.CH_2$
 $CH_2.CH:CH.C_6H_5$

Der wie oben beschriebene flüssige, vom festen abgesogene Kohlenwasserstoff enthält noch ziemlich viel von dem festen Körper. Da die Siedepunkte der beiden Verbindungen nicht sehr weit von einander liegen, so war eine sehr sorgfältige fraktionierte Destillation nötig, wobei große Nachläufe abgeschieden wurden; die ersten Male krystallisierten diese noch vollständig. Auch wurde anfangs eine kleine Menge eines eigentümlich riechenden Vorlaufes erhalten, in dem wir Phenyl-propen (Allylbenzol) vermuten, den wir aber noch nicht näher untersuchten. Nach achtmaligem Destillieren unter vermindertem Drucke war der Körper rein. Er bildet eine verhältnismäßig leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von schwachem Zimtgeruch, die unter 11 mm Druck bei 190° siedet. Sie zeigt keine Fluorescenz mehr. In kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich.

0.1588 g Sbst.: 0.5330 g CO_2 , 0.1209 g H_2O .

$C_{18}H_{20}$. Ber. C 91.53, H 8.47.

Gef. » 91.54, » 8.51.

$d_{20} = 0.9915$. $n_{20}^D = 1.58800$. Mol.-Ref. Ber. (7¹) 78.00. Gef. 80.14¹).

Es gelang nicht, ein krystallisierendes Brom-Additionsprodukt darzustellen.

Hydrobromid. Man erhitzt mit einem Überschuß einer bei 0° gesättigten Bromwasserstoff-Eisessiglösung im Rohr 3 Stunden bei 100°, gießt auf Eis, nimmt in Äther auf und wäscht die Lösung mit Kaliumbicarbonat. Nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum über

¹) Phenyläthylen, $C_6H_5.CH:CH_2$, hat nach Biltz (Ann. d. Chem. 295, 275 [1897]) eine Exaltation der Mol.-Refraktion für Natriumlicht von +0.90. Die für den Kohlenwasserstoff aus Cinnamylchlorid gefundene Exaltation von +2 ist also sehr bedeutend.

Schwefelsäure hinterbleibt ein dunkelgefärbtes, zähflüssiges Öl; der Analyse nach ist es ein Monohydrobromid.

0.3041 g Sbst.: 0.1791 g AgBr.

$C_{18}H_{21}Br$. Ber. Br 25.23. Gef. Br 25.07.

Über die Konstitution dieses flüssigen Kohlenwasserstoffs geben die Produkte der Oxydation mit Kaliumpermanganat Auskunft, hierbei entstehen Benzoesäure und Phenyl-bernsteinsäure.

Man schüttelt auf der Maschine mit 4-prozentiger Permanganatlösung; doch verdünnt man letztere anfangs mit dem gleichen Volumen Wasser und setzt Eis dazu, auch stellt man die Flasche öfters in Eis, um jede Erwärmung möglichst zu vermeiden. Wenn die für 7 Atome Sauerstoff berechnete Menge Permanganat verbraucht ist, verarbeitet man das Produkt wie gewöhnlich; das Filtrat vom Manganschlamme wird etwas eingedampft (bei Anwendung von 12 g Kohlenwasserstoff auf das Volumen von 250 ccm), worauf man mit Salzsäure den größten Teil der Benzoesäure ausfällt. Sie wurde durch den Schmelzpunkt (Mischschmelzpunkt), Sublimation usw. leicht als solche erkannt. Um die nicht ausgefallene Benzoesäure vollständig zu entfernen, haben wir das Filtrat so lange mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Der Kolbeninhalt wurde mit Tierkohle gekocht, filtriert, auf dem Wasserbade eingedunstet, mit Natronlauge genau neutralisiert und noch warm mit Chlorcalciumlösung versetzt, da das Calciumsalz des Oxydationsproduktes sich nur in der Wärme abscheidet. Wir stellten fest, daß dabei auch eine kleine Menge Calciumoxalat ausfällt, doch nahmen wir auf Oxalsäure weiter keine Rücksicht, da sie von der Phenylbernsteinsäure durch Umkrystallisieren leicht zu trennen ist. Aus dem Filtrate vom Calciumsalz ließ sich durch Einengen noch mehr davon gewinnen. Das ausgewaschene Salz wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zersetzt, worauf erschöpfend ausgeäthert wurde. Den festen, krümeligen, etwas gelben Ätherrückstand haben wir zuerst einige Male aus Wasser umkrystallisiert, dann trocken mit Benzol ausgekocht, um Schmierien zu entfernen, und schließlich aus Wasser so oft umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt absolut konstant war.

Die Säure erwies sich als identisch mit Phenyl-bernsteinsäure. Sie bildet charakteristische, auf dem Wasser schwimmende oder auf dem Boden des Gefäßes eine Kruste bildende weiße Drusen, die (unter dem Mikroskop) aus scharfkantigen, glänzenden Blättchen bestehen. Der Schmelzpunkt liegt bei 164—165°. Ganz genau gleich verhielt sich ein synthetisches Vergleichspräparat von Phenylbernsteinsäure¹⁾, auch stimmte der Mischschmelzpunkt genau. Die Analyse bestätigte das Ergebnis.

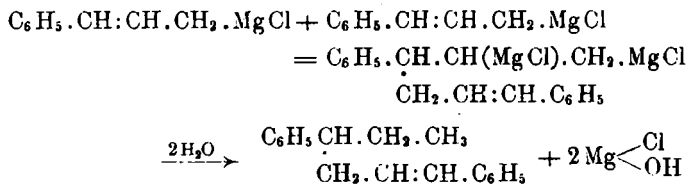
¹⁾ Ich verdanke es Hrn. Prof. Fichter (Basel). Die Literaturangaben über den Schmelzpunkt der Phenyl-bernsteinsäure schwanken, meist findet man jedoch 167° angegeben. Diesen Schmelzpunkt findet man bei raschem Erhitzen, bei sehr langsamem Erhitzen aber stets 164—165°.

0.2124 g Subst.: 0.4825 g CO₂, 0.0993 g H₂O.

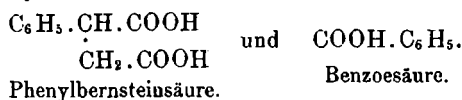
C₁₀H₁₀O₄. Ber. C 61.85, H 5.16.

Gef. » 61.96, » 5.22.

Die Entstehung des flüssigen Kohlenwasserstoffs ist demnach folgendermaßen zu erklären:



Bei der Oxydation zerfällt dieser Kohlenwasserstoff zu:



Es lagerte sich also 1 Mol. der Magnesiumverbindung an die Doppelbindung eines zweiten Moleküls an.

Es fragt sich nun, wie die dem Cinnamylchlorid entsprechende aliphatische Verbindung sich gegen Magnesium verhält. Nach einer Arbeit von Jaworski¹⁾ reagiert Allyljodid normal, indem es ein Grignardsches Salz liefert, das sich leicht an die Carbonylgruppe anlagert. Jedenfalls wäre eine genaue Untersuchung, ob sich kein dem unserigen entsprechender Kohlenwasserstoff bildet, nötig. Sollte das Crotyljodid, CH₃.CH:CH.CH₂J, sich wie das Allyljodid normal verhalten, so wäre die Entstehung des Kohlenwasserstoffs aus Cinnamylchlorid ein interessanter Beitrag zur Kenntnis der Wirkungen des negativen Phenylrestes auf eine benachbarte Doppelbindung. Auch das Verhalten des ω-Brom-styrols wird von uns untersucht werden.

Es war vorauszusehen, daß sich die Halogenderivate des Hydrozimtalkohols gegenüber Magnesium normal verhalten würden, da hier keine Lückenbindung vorhanden ist. Dies scheint auch, soweit unsere vorläufigen Versuche es zeigen, der Fall zu sein. Immerhin ist es bemerkenswert, daß sich auch hier etwas Kohlenwasserstoff (Diphenylhexan?) bildet neben dem normalen Grignardschen Salze.

1. Phenyl-3-brom-propan, C₆H₅.CH₂.CH₂.CH₂.Br.

Merkwürdigerweise stießen wir bei der Bereitung des Phenyl-chlor-propans aus Hydrozimtalkohol auf Schwierigkeiten. Behandelt man letzteren mit Salzsäure in der Kälte, so findet gar keines, beim Erwärmen nur eine sehr

¹⁾ Jaworski, Chem. Zentralbl. 1909, I, 856.

geringe Einwirkung statt. Beim Arbeiten mit Phosphortri- oder -pentachlorid entstehen große Mengen Phosphorsäureester. Wir stellten deswegen das Bromderivat dar.

20 g Hydrozimtalkohol werden zu 20 g Phosphortribromid getropft, wobei eine lebhafte Reaktion stattfindet. Dann erwärmt man noch eine Stunde am Steigrohr auf dem Wasserbade. Man gießt auf Eis, äthert 5-mal aus (das Bromid ist in Äther nicht ganz leicht löslich), wäscht mit Kaliumbicarbonat und trocknet über Chlorcalcium. Farblose Flüssigkeit von süßlichem, an Zimtalkohol erinnerndem Geruche. Siedet unter 11 mm Druck bei 109°. Ausbeute 83 % der Theorie.

0.3376 g Sbst.: 0.3180 g AgBr.

$C_9H_{11}Br$. Ber. Br 40.18. Gef. Br 40.09.

Läßt man 14 g des Bromids auf 1.6 g Magnesium in 30 g Äther einwirken und zersetzt mit Salmiak, so erhält man 7.1 g eines leicht beweglichen Öles, das den Sdp. 157—158° und die übrigen Eigenschaften des Propylbenzols besitzt. Daneben erhält man noch 2 g einer bei 195—196° unter 12 mm Druck siedenden Flüssigkeit, die wir für Diphenylhexan halten. Die weitere Verfolgung der Reaktionen des Hydrozimbromids mit Magnesium behalten wir uns vor.

Basel, Universitätslaboratorium.!

20. K. A. Hofmann, A. Metzler und H. Lecher: Oxoniumperchlorate.

[Mitt. aus dem Chem. Lab. der Kgl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 27. Dezember 1909.)

Die Entdeckung des Nitrosyl-perchlorates veranlaßte K. A. Hofmann und Armin Zedtwitz¹⁾ die Analogie zwischen Überchlorsäure und Schwefelsäure nachdrücklich zu betonen. Außer der Fähigkeit, salpetrige Gase noch in Gegenwart von 40 % Wasser zu binden, ist für die Überchlorsäure die Bildung von scharf definierten Hydraten²⁾ fast noch charakteristischer als für die Schwefelsäure. Diese Hydrate im Sinne höher basischer Säureformen aufzufassen, etwa nach der Formel $O_2Cl(OH)_3$, ist nach unserer Erfahrung unzulässig, da entsprechende Salze oder Ester nicht dargestellt werden konnten. Nach A. Werner³⁾ sind diese und andere Säurehydrate als Oxoniumsalze

¹⁾ Diese Berichte **42**, 2034 [1909].

²⁾ H. J. van Wyk, Ztschr. f. anorg. Chem. **48**, 1.

³⁾ Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie [1909], S. 205.