

30. Julius v. Braun und Wilhelm Teuffert: Darstellung von Aldehyden und Ketonen mit Hilfe des Abbaues quartärer Ammoniumbasen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1928.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung¹⁾ hat der eine von uns gemeinsam mit A. Heymons gezeigt, daß sich die Isocampholsäure, $C_8H_{14}.CH_2.CO_2H$, über den Alkohol $C_8H_{14}.CH_2.CH_2.OH$, sein Bromid und die quartäre Base $C_8H_{14}.CH_2.CH_2.N(CH_3)_3.OH$ unter geeigneten Bedingungen gut in das Olefin $C_8H_{14}.CH:CH_2$ verwandeln läßt, dessen oxydativer Abbau weiter glatt zum Aldehyd $C_8H_{14}.CHO$ führt. Es war vor auszusehen, daß auch zahlreiche andere Säuren, $R.CH_2.CO_2H$ und $R.CH(R').CO_2H$ bzw. die ihnen entsprechenden Alkohole $R.CH_2.CH_2.OH$ und $R.CH(R').CH_2.OH$ unter den dort beschriebenen Bedingungen sich in guter Ausbeute in die Olefine $R.CH:CH_2$ und $R.C(R'):CH_2$ würden überführen lassen; damit war aber unter Zuhilfenahme des weiteren oxydativen Abbaues die Möglichkeit gegeben, auf einem präparativ wohl bis jetzt noch nicht ausgenutzten Wege in den Besitz von Aldehyden und Ketonen zu kommen.

Nachdem wir uns an einigen einfachen, bekannten Beispielen von der Richtigkeit unserer Voraussicht überzeugt hatten, griffen wir aus der Fülle der sich bietenden präparativen Möglichkeiten einige Fälle heraus, für welche uns die neue Methode besonders wertvoll zu sein schien. Solche Fälle sind zunächst dort gegeben, wo Säuren bzw. Alkohole von den oben angegebenen Formeln leicht zugänglich sind (z. B. als Naturprodukte), die um ein C ärmeren Aldehyde und Ketone dagegen nicht: einen solchen Fall prüften wir am Beispiel des Dihydro-citronellols, das sich in der Tat gemäß den Formeln: $(CH_3)_2CH.[CH_2]_3.CH(CH_3).CH_2.CH_2.OH \rightarrow (CH_3)_2CH.[CH_2]_3.CH(CH_3).CH_2.CH_2.N(CH_3)_3.OH \rightarrow (CH_3)_2CH.[CH_2]_3.CH(CH_3).CH:CH_2 \rightarrow (CH_3)_2CH.[CH_2]_3.CH(CH_3).CHO$ gut zum Isononylaldehyd (2,6-Dimethyl-heptanal-7) abbauen ließ.

Ein recht großes Anwendungsgebiet stellt weiterhin die Synthese der gemischten Ketone $R.CO.R'$ dar, die bekanntlich mit den bisherigen Methoden nur dann verhältnismäßig bequem dargestellt werden können, wenn einer der mit Carbonyl verbundenen Alkylreste Methyl ist, und deren verhältnismäßig leichte Gewinnung aus Malonester und den Bromiden (bzw. Chloriden oder Jodiden) $R.Br$ und $R'.Br$ über die Ester $R.C(R')(CO_2C_2H_5)_2$ und die Säuren $R.C(R')(CO_2H)_2$ und $R.CH(R').CO_2H$ zu erwarten war. Wir haben diesen Fall an zwei Beispielen geprüft. Als erstes wählten wir das Äthyl-*n*-octyl-keton, $C_2H_5.CO.C_8H_{17}$, weil dessen bis jetzt von zwei Seiten mit abweichenden Resultaten durchgeführte Synthesen²⁾ in uns den Verdacht erweckten, als hätte keine zu einem wirklich reinen Produkt geführt. Das ist in der Tat der Fall, wie wir an unserem über den Äthyl-octyl-malonester, $C_2H_5.C(C_8H_{17})(CO_2C_2H_5)_2$, und das Äthyl-octyl-äthylen, $C_2H_5.C(C_8H_{17}):CH_2$, glatt darstellbaren Präparat zeigen konnten. Als zweites Beispiel wählten wir das der fettaromatischen Reihe angehörende [β -Phenyl-äthyl]-[γ -phenyl-propyl]-keton, C_6H_5

¹⁾ B. 61, 2776 [1928].

²⁾ vergl. den Versuchsteil.

$[\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, um die Reaktion auch im Gebiete höhermolekularer Stoffe zu prüfen: auch hier kamen wir über den Malonester $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, und das Olefin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH}_2$ glatt zum Ziele. Wir glauben nach diesen Erfahrungen, daß man sich in der Tat des von uns eingeschlagenen Weges vielfach wird mit Vorteil bedienen können, zumal die einzelnen Operationen ohne größere experimentelle Schwierigkeiten sich ausführen lassen.

Beschreibung der Versuche.

(z. T. mitbearbeitet von G. Manz).

Isononylaldehyd (2.6-Dimethyl-heptanal-7),
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$.

Den Abbau führten wir an der rechtsdrehenden Form des Dihydro-citronellols durch, das wir aus reinem *d*-Citronellol mit $\text{Pt} + \text{H}_2$ gewannen und in der Dichte ($d_4^{16} = 0.835$) fast übereinstimmend mit einem früher mit $\text{Ni} + \text{H}_2$ bei 150° dargestellten Präparat³⁾ fanden. Die Drehung dagegen war etwas größer, u. zw. $[\alpha]_D^{16} = +3.85^\circ$, so daß bei 150° in der Tat, wie wir es schon früher für möglich gehalten haben, eine partielle Racemisierung stattfindet.

Das bereits früher beschriebene 2.6-Dimethyl-octylbromid setzt sich mit Trimethylamin in Benzol recht schnell bei 100° um, so daß die Ausbeute an quartären Bromid, $\text{C}_{10}\text{H}_{21} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Br}$, nach 5 Stdn. bereits 82% beträgt. Das durch Äther-Zusatz restlos abgeschiedene Salz stellt weiche Blättchen vom Schmp. 255° dar.

0.3301 g Sbst.: 0.2211 g AgBr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{NBr}$. Ber. Br 28.57. Gef. Br 28.50.

Das Bromid wurde in wäßriger Lösung in der üblichen Weise mit Silberoxyd umgesetzt, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade stark konzentriert, mit einer konz. Lösung von etwa 4 Mol. KOH versetzt, in einen Destillierkolben gebracht und bei gewöhnl. Druck destilliert, bis nichts mehr überging. Das nach Trimethylamin riechende Destillat, welches aus Wasser und einem darin unlöslichen Öl bestand, wurde mit verd. Säure in 2.6-Dimethyl-octen-7, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, und 2.6-Dimethyloctyl-dimethylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, getrennt. Die Base, die in einer Ausbeute von 20% entsteht, siedet unter 13 mm bei $95-98^\circ$, ist wasserhell und zeigt typischen Amin-Geruch.

0.1004 g Sbst.: 0.2871 g CO_2 , 0.1309 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}$. Ber. C 77.84, H 14.59. Gef. C 77.99, H 14.59.

$d_4^{20} = 0.7757$, $n_D^{20} = 1.4302$, $[\alpha]_D^{20} = -4.79^\circ$.

Das Jodmethylat schmilzt bei 243° (ber. J 38.37, gef. J 38.54).

Das Dimethyl-octen, dessen Ausbeute 65% erreicht, verflüchtigt sich unter 13 mm bei $45-46^\circ$, unter gewöhnl. Druck bei 154° , ist wasserhell und zeigt das übliche Verhalten der Olefine.

0.1195 g Sbst.: 0.3735 g CO_2 , 1.4543 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$. Ber. C 85.71, H 14.29. Gef. C 85.27, H 14.45.

$d_4^{20} = 0.7321$, $n_D^{20} = 1.4176$, Mol.-Ref. Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ \overline{v} 47.91, gef. 48.15;

$[\alpha]_D^{20} = -12.38^\circ$.

³⁾ B. 56, 2268 [1923]; vergl. ferner B. 58, 2210 [1925].

Der oxydative Abbau geschah in 10-proz. Chloroform-Lösung; nach beendeter Oxydation wurde mit Äther verdünnt, Wasser, dann etwas Essigsäure und Zinkstaub zugegeben, nach beendeter Zersetzung des Ozonids die Äther-Chloroform-Schicht abgetrennt, mit Soda gewaschen und der Äther und das Chloroform abgedampft. Es ist nicht ratsam, die letzten Reste der Lösungsmittel abzudestillieren, da wir dabei mehrfach Zersetzungs-Erscheinungen beobachten konnten, die vielleicht auf die Gegenwart kleiner Mengen noch unzersetzten Ozonids, vielleicht auf die Bildung kleiner Mengen HCl, die in der Wärme auf den Aldehyd einwirken, zurückzuführen sind. Man schüttelt vielmehr mit Bisulfit, saugt nach 24 Stdn. die in über 50% der berechneten Menge gebildete feste Verbindung ab, zerlegt mit Soda, nimmt den Aldehyd mit Äther auf und trocknet gut. Er siedet fast der ganzen Menge nach, einen kleinen Rückstand hinterlassend, der aus der ihm entsprechenden, sich leicht bildenden Säure besteht, unter 15 mm bei $72-74^{\circ}$, unter 752 mm bei $185-186^{\circ}$.

0.1135 g Sbst.: 0.3164 g CO_2 , 0.1297 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$. Ber. C 76.06, H 12.68. Gef. C 76.05, H 12.79.

$d_4^{20} = 0.819$, $[\alpha]_D^{20} = -9.1^{\circ}$, $n_D^{20} = 1.4203$, Mol.-Ref. Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}''$ 43.77, gef. 43.88.

Mit Hydroxylamin und mit Semicarbazid vereinigt er sich sehr träge; die Isolierung wohlcharakterisierter Kondensationsprodukte war uns nicht möglich. Um so leichter — schon beim Stehen an der Luft — geht er in die zugehörige Säure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, über, die unter 13 mm farblos bei $127-130^{\circ}$ siedet.

0.1306 g Sbst.: 0.2600 g CO_2 , 0.1053 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 68.35, H 11.39. Gef. C 68.46, H 11.38.

$d_4^{20} = 0.8975$, $[\alpha]_D^{20} = -14.1^{\circ}$, $n_D^{20} = 1.4287$, Mol.-Ref. Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}''\text{O}'$ 45.30, gef. 45.36.

Was den Geruch des 2,6-Dimethyl-octanals betrifft, so erinnert er etwas an den des isomeren *n*-Nonylaldehyds, der bekanntlich eine gewisse Rolle in der Parfümerie spielt, ist aber angenehmer; es fehlt die charakteristische, allen normalen Fettaldehyden eigene, stark haftende Nüance.

Äthyl-*n*-octyl-ke-ton, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_8\text{H}_{17}$.

Dieses Keton ist bis jetzt 2-mal in der Literatur beschrieben worden: Pickard und Kenyon¹⁾ erhielten es aus Propionsäure und Pelargonsäure durch Überleiten der Dämpfe über Thoriumoxyd als Flüssigkeit (Sdp. 227°), die sie nicht näher charakterisiert haben; einige Zeit vorher stellte es Mannich⁵⁾ aus Methyl-nonyl-ke-ton über das 2-Undecin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C}_8\text{H}_{17}$, durch Anlagerung von Wasser als bei 4.5° schmelzenden Stoff dar, der weder ein einheitliches Oxim, noch ein einheitliches Semicarbazon lieferte. Beide Präparate waren, wie aus Folgendem hervorgeht, nicht rein. Setzt man Äthyl-malonester in ätherischer Lösung mit Natrium und dann mit *n*-Octylbromid um, so erhält man beim Fraktionieren des Reaktionsproduktes nach einem kleinen Vorlauf unter 13 mm bei $171-180^{\circ}$ die Äthyl-octyl-verbindung $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{C}_8\text{H}_{17})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als angenehm riechende, für die weitere Verarbeitung genügend reine Flüssigkeit (Ausbeute 85%).

0.1292 g Sbst.: 0.3235 g CO_2 , 0.1265 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_4$. Ber. C 67.94, H 10.74. Gef. C 68.30, H 10.96.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **103**, 923 [1913].

⁵⁾ B. **36**, 2551 [1903].

Die Verseifung des Esters erfordert ein mehrstündiges Erhitzen mit wäßrig-alkoholischem Kali; die Dicarbonsäure erstarrt nach längerer Zeit, schneller beim Anreiben mit eiskaltem Petroläther, schmilzt bei 72° und geht beim Decarboxylieren in die flüssige, unter 12 mm fast restlos bei 186° siedende Äthyl-octyl-essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{C}_8\text{H}_{17})\cdot\text{CO}_2\text{H}$, über.

0.1072 g Sbst.: 0.2827 g CO_2 , 0.1150 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Ber. C 71.93, H 12.08. Gef. C 71.95, H 12.01.

Wenn man ihren Ester, der unter 12 mm bei $135\text{--}137^{\circ}$ siedet ($\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Ber. 73.61 C, 12.37 H. Gef. 73.67 C, 12.45 H) mit Natrium und Alkohol reduziert, so resultiert mit über 60% Ausbeute der β -Äthyl- β -octyl-äthylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{C}_8\text{H}_{17})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, der den gleichen Siedepunkt wie der Ester besitzt, etwas dickflüssiger ist und sich durch nur schwachen Geruch auszeichnet.

0.1005 g Sbst.: 0.2848 g CO_2 , 0.1296 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$. Ber. C 77.34, H 14.08. Gef. C 77.31, H 14.42.

Denselben Siedepunkt wie der Alkohol besitzt das ihm entsprechende Bromid, zu dessen quantitativer Darstellung ein 40 Stdn. langes Erwärmen mit rauchender BrH auf 100° notwendig ist, und das sich mit benzolischem Trimethylamin bei 100° etwa doppelt so schnell umsetzt. Das als Krystallbrei ausgeschiedene Bromid $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{C}_8\text{H}_{17})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Br}$ wird vollends durch Äther-Zusatz ausgefällt und erweist sich sofort analysenrein.

0.1126 g Sbst.: 3.61 ccm $n_{\text{D}}^{20}/10\text{-AgNO}_3\text{-Lsg.}$

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{NBr}$. Ber. Br 25.93. Gef. Br 25.62.

Es schmilzt bei $225\text{--}227^{\circ}$ und ist merklich hygroskopisch.

Nach der Umsetzung mit Silberoxyd wurde die Lösung der quartären Base auf dem Wasserbade stark eingengt, mit einer konz. Lösung von 4 Mol. KOH in einen Destillierkolben gespült und unter gewöhnl. Druck so lange destilliert, wie noch etwas überging. Das im Destillat neben Wasser enthaltene Öl besteht zu etwas mehr als der Hälfte aus der Base $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{C}_8\text{H}_{17})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, die nach Anlagerung von Jodmethyl derselben Operation noch einmal unterworfen werden kann, und zu etwas weniger als der Hälfte aus dem Kohlenwasserstoff $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{C}_8\text{H}_{17})\cdot\text{CH}_2$. Beide zusammen lassen sich in einer 92% d. Th. betragenden Menge fassen. Das [β -Äthyl- β -octyl-äthyl]-dimethylamin siedet unter 13 mm bei 124° als farblose, schwach basisch riechende Flüssigkeit von der Dichte $d_4^{20} = 0.7913$, die in ätherischer Lösung nur ganz langsam ein festes Pikrat abscheidet.

0.0984 g Sbst.: 0.2860 g CO_2 , 0.1258 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{N}$. Ber. C 78.90, H 14.50. Gef. C 78.28, H 14.31.

Das *asymm.* Äthyl-octyl-äthylen zeigt unter 11 mm den Sdp. 91 bis 93° , besitzt die Dichte (d_4^{21}) 0.7703 und ist vollkommen haltbar.

0.1162 g Sbst.: 0.3650 g CO_2 , 0.1513 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$. Ber. C 85.70, H 14.3. Gef. C 85.69, H 14.57.

Ozonisiert man es, am besten in der 10-fachen Menge Chloroform, verdünnt dann mit Äther, setzt Eiswasser, dann verd. Essigsäure und Zinkstaub zu, trennt die Äther- und Chloroform-Schicht, wäscht mit Soda, trocknet und destilliert, so erhält man unter 13 mm bis 108° einen kaum nennenswerten Vorlauf, bis 116° fast alles (85% d. Th.), über 117° einen äußerst geringen Rückstand. Das Reaktionsprodukt geht beim nochmaligen Rektifizieren

unter 14 mm im wesentlichen bei 113–117° über, besitzt die Zusammensetzung des Äthyl-octyl-ketons, ist aber schwach gelblich gefärbt und zeigt keinen ganz scharfen Schmelzpunkt: es erstarrt in Eis sehr schnell, wird bei 8° weich und verflüssigt sich etwas über 10°. Man kann die kleine Verunreinigung, an deren Entfernung uns wegen der Geruchs-Prüfung (vergl. unten) gelegen war, sehr leicht mit Hilfe von Semicarbazid beseitigen. Im Gegensatz zum Präparat von Mannich (l. c.) wird das in wäßrig-alkoholischer Lösung sich bildende feste Semicarbazon durch einmaliges Umkrystallisieren aus verd. Alkohol auf den Schmp. 91–92° gebracht, der sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr ändert (ber. 18.5 N, gef. 18.8 N). Schwefelsäure regeneriert daraus das Keton, das unter 12 mm fast der ganzen Menge nach farblos bei 112° siedet, schnell in Eis erstarrt und den scharfen Erstarrungs- bzw. Schmelzpunkt von 12.5° zeigt.

0.1060 g Subst.: 0.3003 g CO₂, 0.1244 g H₂O.

C₁₁H₂₂O. Ber. C 77.65, H 12.95. Gef. C 77.44, H 13.13.

$n_D^{17} = 1.4306$, $d_4^{20} = 0.8272$, Mol.-Ref. Ber. für C₁₁H₂₂O'' 53.11, gef. 53.15.

Das Oxim ist ölig, läßt sich aber unzersetzt destillieren, und zwar liegt der Siedepunkt unter 13 mm um 146°.

Was den Geruch des Äthyl-octyl-ketons betrifft, so ist er rauten-artig, aber nicht wie Mannich es für sein Präparat angibt, stärker als der des isomeren Methyl-nonyl-ketons, sondern erheblich schwächer. Dieses Resultat, das auch durch eine genaue Untersuchung bei Schimmel & Co. bestätigt wurde, ist insofern von geruchs-chemischen Interesse, als es die Frage aufwirft, welches Geruchs-Änderungen wohl hier und bei analogen Stoffen die sukzessive Verschiebung des Carbonyls in einer längeren Kette in qualitativer und quantitativer Beziehung bewirken wird. Reines Material hierzu (in der Undecan-Reihe wären es die Stoffe C₃H₇.CO.C₇H₁₅, C₄H₉.CO.C₈H₁₃, C₆H₁₁.CO.C₆H₁₁) dürfte auf dem zum Äthyl-octyl-keton eingeschlagenen Wege nurmehr unschwer zu beschaffen sein.

[β-Phenyl-äthyl]-[γ-phenyl-propyl]-keton, C₆H₅.(CH₂)₂.CO.(CH₂)₃.C₆H₅.

Wenn man γ-Phenyl-propylbromid in der früher⁶⁾ beschriebenen Weise mit Natrium-malonester umgesetzt, so erhält man nach dem Überdestillieren des als Hauptprodukt gebildeten γ-Phenylpropyl-malonesters (Sdp.₁₅ 202°) einen kleinen Rückstand, der im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe nicht ganz ohne Zersetzung, unter 1 mm jedoch unzersetzt, und zwar um 230° siedet: er stellt, wie zu erwarten, den Di-γ-phenyl-propyl-malonester, (C₆H₅.(CH₂)₃)₂C(CO₂C₂H₅)₂, dar und bildet ein zähes, auch bei langem Abkühlen nicht krystallisierendes Öl.

Sehr ähnlich ist ihm der [γ-Phenyl-propyl]-[β-phenyl-äthyl]-malonester, C₆H₅.(CH₂)₃.C(CH₂.CH₂.C₆H₅)(CO₂C₂H₅)₂, der den Ausgangspunkt für die Gewinnung des in der Überschrift genannten Ketons bildete: man erhält ihn, wenn man den γ-Phenylpropyl-malonester in der üblichen Weise mit β-Phenyl-äthylbromid umgesetzt, vom Reaktionsprodukt alles bis etwa 220° unter 15 mm Siedende abtrennt und den Rest unter 1 mm weiter destilliert: der neue Ester geht fast der gesamten Menge nach zwischen 215° und 217° über. Ausbeute 45%.

0.1377 g Subst.: 0.3827 g CO₂, 0.0979 g H₂O.

C₂₂H₃₀O₄. Ber. C 75.50, H 7.86. Gef. C 75.80, H 7.96.

⁶⁾ J. v. Braun und O. Kruber, B. 45, 384 (1912).

Die zugehörige Säure bildet sich fast quantitativ schon bei kurzem Verseifen mit Alkali, fällt zunächst als Öl aus, krystallisiert aber, wenn man sie in Äther aufnimmt, die Lösung sorgfältig trocknet und die letzten Reste Äther entfernt, recht leicht. Sie ist nur in Petroläther schwer löslich und schnulzt nach dem Zerreiben damit bei 124°.

0.0832 g Sbst.: 0.2254 g CO₂, 0.0520 g H₂O.

C₂₀H₂₂O₄. Ber. C 73.62, H 6.75. Gef. C 73.90, H 6.99.

Die aus ihr durch Erhitzen im Vakuum über den Schmelzpunkt gebildete $[\gamma\text{-Phenyl-propyl}]-[\beta\text{-phenyl-äthyl}]\text{-essigsäure}$, (C₆H₅·[CH₂]₃)CH[CH₂·CH₂·C₆H₅].CO₂H, ist flüssig, aber unzersetzt destillierbar. Der Sdp. liegt unter 18 mm bei 263–265°, die Konsistenz ist etwa die des Glycerins.

0.1820 g Sbst.: 0.5380 g CO₂, 0.1277 g H₂O.

C₁₉H₂₂O₂. Ber. C 80.80, H 7.82. Gef. C 80.60, H 7.85.

Wenn man den zugehörigen, rund 10° tiefer siedenden Äthylester, der auch ziemlich zähe ist (C₂₁H₂₆O₂. Ber. 81.29 C, 8.40 H. Gef. 81.42 C, 8.63 H) nach Ladenburg reduziert, so erhält man in fast 70% Ausbeute den $\beta\text{-}[\gamma\text{-Phenyl-propyl-}\beta\text{-}[\beta\text{-phenyl-äthyl}]\text{-äthylalkohol}$, (C₆H₅·CH₂·CH₂·CH₂)CH(CH₂·CH₂·C₆H₅)·CH₂·OH, als ziemlich dicke, geruchlose Flüssigkeit vom Sdp. 242–245° (13 mm).

0.1002 g Sbst.: 0.3117 g CO₂, 0.0799 g H₂O.

C₁₉H₂₄O. Ber. C 85.08, H 8.96. Gef. C 84.87, H 8.92.

Fast denselben Siedepunkt besitzt das dem Alkohol entsprechende Bromid, das wir mit etwas mehr als der berechneten Menge PBr₃ in Chloroform-Lösung darstellten und nach dem Überdestillieren mit benzolischem Trimethylamin umsetzten. Die Vereinigung der Komponenten geht langsam vor sich und erreicht bei 20-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° erst 50 %. Das quartäre Bromid (C₆H₅·CH₂·CH₂·CH₂)CH(CH₂·CH₂·C₆H₅)

CH₂·N(CH₃)₃·Br scheidet sich erst auf Zusatz von viel Äther als farbloser Niederschlag ab und ist so ungemein hygroskopisch, daß wir es nicht mit absolut stimmendem Resultat zur Analyse bringen konnten.

Setzt man es mit Silberoxyd um, dampft die Lösung der quartären Base auf dem Wasserbade stark ein, spült mit einer konz. Lösung von 4 Mol KOH in einem Destillierkolben, evakuiert und destilliert, so sammelt sich in der stark gekühlten Vorlage neben Wasser ein Öl, das im wesentlichen von Kohlenwasserstoff-Natur ist. Verd. Säure entzieht ihm nur in geringer Menge das $[\beta\text{-}(\gamma\text{-Phenyl-propyl})-\beta\text{-}(\beta\text{-phenyl-äthyl})\text{-äthyl}]\text{-dimethylamin}$, (C₆H₅·CH₂·CH₂·CH₂)CH(CH₂·CH₂·CH₂·C₆H₅)·CH₂·N(CH₃)₂ das flüssig ist, bei 0.7 mm um 200° siedet und ein festes, gut krystallisiertes Pikrat vom Schmp. 109° bildet. Der nicht basische Teil siedet unter 14 mm scharf bei 199–200° und stellt das erwartete *asymm.* $[\gamma\text{-Phenyl-propyl}]-[\beta\text{-phenyl-äthyl}]\text{-äthylen}$, (C₆H₅·CH₂·CH₂·CH₂)C(CH₂·CH₂·C₆H₅):CH₂ dar. Die Verbindung ist farblos, von ziemlich dicker Konsistenz und kann mit etwa 70% Ausbeute (bezogen auf das quartäre Bromid) gefaßt werden.

0.1144 g Sbst.: 0.3819 g CO₂, 0.0879 g H₂O.

C₁₉H₂₂. Ber. C 11.14, H 8.86. Gef. C 91.07, H 8.58.

$n_D^{18} = 1.5517$, $d_4^{18} = 0.915$.

Nach dem Ozonisieren in 3-proz. Eisessig-Lösung wurde mit etwas Wasser und Zinkstaub erst in der Kälte zersetzt, dann auf dem Wasserbade

erwärmt, stark mit Wasser verdünnt, das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, mit Soda gut gewaschen, abgeäthert und destilliert. Es geht unter 11 mm nach einem ganz kleinen Vorlauf und unter Hinterlassung eines geringfügigen, dunklen Rückstandes bei 210° bis 216° als hellgelbes Öl über, das bei starkem Abkühlen erstarrt. Destilliert man noch einmal, so wird das im wesentlichen bei 213–215° übergehende, farblose Öl schon in Eis fest. Die auf Ton abgepreßte, schneeweiße Krystallmasse erweicht um 30° und schmilzt bei 31°.

0.1008 g Sbst.: 0.3152 g CO₂, 0.0746 g H₂O.

C₁₈H₂₀O. Ber. C 85.71, H 7.94. Gef. C 85.31, H 8.28.

Das [β-Phenyl-äthyl]-[γ-phenyl-propyl]-keton, C₆H₅·[CH₂]₂·CO·[CH₂]₃·C₆H₅, zeigt sehr schwachen, aber angenehmen Geruch und ist außer in Petrol-äther in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Das Semicarbazon konnten wir nur als dickes, nicht krystallisierendes Öl erhalten.

31. H. Staudinger, M. Brunner, K. Frey, P. Garbsch, R. Signer und S. Wehrli¹⁾: Über hochpolymere Verbindungen, 14. Mitteilung²⁾: Über das Polystyrol, ein Modell des Kautschuks³⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich u. d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1928.)

Die Untersuchung des Polystyrols⁴⁾ wurde vor einigen Jahren in Angriff genommen, weil es uns ein Modell für den Kautschuk zu geben schien⁵⁾, gerade so, wie der Aufbau der Cellulose am Modell des polymeren Formaldehyds erforscht wurde⁶⁾. Bei diesem einfachen synthetischen Material hofften wir, die Konstitution aufklären zu können, also Aufschluß über Bau und Größe des Moleküls zu erhalten, und dadurch die auffallenden physikalischen Eigenschaften des kolloiden Produktes erklären zu können⁷⁾.

¹⁾ Der experimentelle Inhalt ist in den Dissertationen von M. Brunner, Zürich 1926, und S. Wehrli, Zürich 1926, niedergelegt. Die Arbeit wurde dann von K. Frey und endlich von P. Garbsch mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft fortgeführt. Der Hauptteil letzterer Untersuchungen wird später veröffentlicht.

²⁾ 13. Mitt.: B. 61, 2427 [1928]; 12. Mitt.: Ztschr. angew. Chem. 1929, Januar-Heft.

³⁾ Diese Arbeit ist im Frühjahr 1926 abgeschlossen worden. Über dieselbe wurde zusammenfassend B. 59, 3031 [1926] berichtet.

⁴⁾ Wir nennen das Produkt, statt wie früher Metastyrol, Polystyrol, um eine einheitliche Nomenklatur durchzuführen, da es sich um ein hochpolymeres Produkt handelt.

⁵⁾ vergl. Kautschuk 1925, Heft 1 u. 2.

⁶⁾ H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie und J. Hengstenberg, Ztschr. physikal. Chem. 126, 425 [1927].

⁷⁾ Ein größerer Block von Polystyrol wurde uns von der I.-G. Farbenindustrie, Werk Wolfen, zur Verfügung gestellt, weitere Präparate von anderen Firmen der I.-G. Farbenindustrie. Die I.-G. Farbenindustrie Ürdingen unterstützte die Untersuchungen durch Lieferung größerer Mengen monomeren Styrols. Allen diesen Firmen sei hier der wärmste Dank ausgesprochen. Ebenso danke ich Hrn. Kollegen Finger, Darmstadt, für die liebenswürdige Übersendung eines Polystyrol-Präparates. Staudinger.