

Verbindungen der citirten Arbeit ist das Verhalten gegen Fehling'sche Lösung mitgetheilt worden, nur bei dem Triazan, wo es besonders interessant wäre, wird dasselbe verschwiegen, weil eben Aethylanilin nicht reducirt.

Bezüglich des Schmelzpunktes des Aethylanilinoxalats ist noch zu bemerken, dass sich in der Literatur eine Angabe¹⁾ findet, die dem sauren Aethylanilinoxalat den Schmp. 181° zuweist. Nach den von mir angegebenen Versuchen zur Darstellung dieses Salzes erhält man nur immer den Schmp. 112—114°, schnell erhitzt, langsamer 110°, (uncorr.); aus wenig Wasser umkrystallisirt schmilzt es etwas höher als aus Aceton oder Chloroform. Ich habe bisher den Grund dieser abweichenden Befunde nicht ermittelt.

0.1534 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.0883 g H₂O, 0.3193 g CO₂. — 0.1549 g Sbst.: 8.8 ccm N (17°, 774 mm).

C₁₀H₁₃NO₄. Ber. C 56.87, H 6.16, N 6.64.

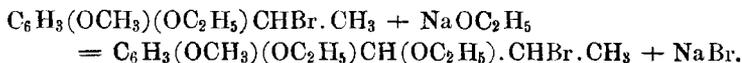
Gef. » 56.76, » 6.39, » 6.70.

43. C. Hell und H. Bauer: Ueber aromatische Propenverbindungen.

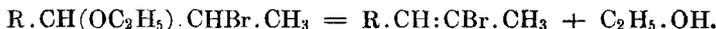
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. Januar 1903.)

Nach den Untersuchungen, welche der Eine von uns gemeinsam mit B. Portmann²⁾ über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Isoeugenolätherdibromid ausgeführt hat, verläuft diese Reaction in der Weise, dass bei der Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat ein Bromatom gegen die Aethoxylgruppe ausgetauscht wird:



Durch Erhitzen oder Destilliren im Vacuum spaltet diese Verbindung Alkohol ab und geht in eine β -Brompropenylverbindung über:



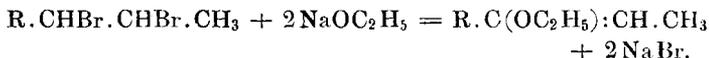
Diese gebromte Propenylverbindung hält, ähnlich wie Bromäthylen, Brompropylen etc., das Bromatom fest gebunden. Es ist z. B. nicht möglich, dasselbe durch Kochen mit Kaliumacetat durch den Essigsäurerest auszutauschen; dagegen gelingt es, durch weitere Einwirkung von Natriumäthylat eine Bromwasserstoffabspaltung zu erzielen, sodass ein Allylenderivat resultirt:



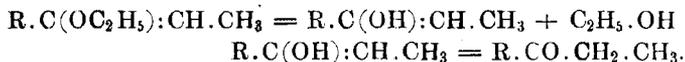
¹⁾ Hoogewerff, van Dorp, Rec. d. tr. ch. d. Pays-Bas 6, 373 Anm. [1887]

²⁾ Diese Berichte 29, 616 [1896].

Bei der Einwirkung von 2 Mol. Natriumäthylat geht die Reaction in der Weise vor sich, dass beide Bromatome abgespalten werden und sich ein Propenyläther bildet:



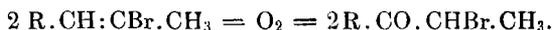
Dieser Propenyläther ist jedoch sehr veränderlich; er spaltet bei der Einwirkung von Säuren oder schon von heissem Wasser Alkohol ab und lagert sich zugleich in ein Keton um.



Aehnliche Resultate wurden nach den Untersuchungen von Hell und Hollenberg¹⁾ bei dem Anetholdibromid und bei dem Monobromanetholdibromid gefunden. Auch hier bildete sich bei der Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat ein α -Anisyl- β -brompropyläther, welcher beim Erhitzen unter Alkoholabspaltung in die β -Brompropenylverbindung übergeht. Bei der Einwirkung eines weiteren Mol. Natriumäthylat erfolgt auch hier, wenn auch sehr langsam, eine Bromwasserstoffabspaltung, und es resultirt ein Allylenderivat. Wirken dagegen von Anfang an 2 Mol. Natriumäthylat auf diese Bromide ein, so wird der in der Seitenkette bromfreie Propenyläther erhalten, welcher durch Hydrolyse in ein Keton übergeht.

Diese Reactionen verändern sich mit der Vermehrung der Bromatome im Benzolring. Während schon bei dem Monobromanetholdibromid der β -Brompropyläther als solcher nicht mehr isolirt werden konnte, seine primäre Bildung jedoch nachgewiesen wurde²⁾, war es beim Dibromanetholdibromid nicht mehr möglich, eine derartige primäre Bildung zu constatiren. Es trat eben bei der Einwirkung von Natriumäthylat direct Bromwasserstoffabspaltung ein, und es resultirte die Brompropenylverbindung $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2(\text{OCH}_3)\text{CH:CHBr.CH}_3$. Hierbei konnte das zweite Bromatom auch durch Natriumäthylat nicht mehr entfernt werden; selbst bei einem grösseren Ueberschusse von Natriumäthylat und anhaltendem Kochen resultirt immer nur die β -Brompropenylverbindung.

Dagegen zeigt dieser Körper ein ganz eigenthümliches und merkwürdiges Verhalten gegen Sauerstoff. Er nimmt begierig Sauerstoff aus der Luft auf und geht in ein gebromtes Keton über:



¹⁾ Diese Berichte 29, 682 [1896].

²⁾ Nach neueren, von E. Gansser bei starkem Frost ausgeführten Versuchen ist die Isolirung des α -Bromanisyl- β -brompropyläthers gelungen.

Hierbei sind ausserdem Luminescenzerscheinungen beobachtet worden¹⁾, über welche im hiesigen Institut zur Zeit genaue Untersuchungen ausgeführt werden.

Auch beim Isosafrol wurden analoge Fälle beobachtet. Isosafrol-dibromid giebt mit 1 Mol. Natriumäthylat den β -Brompropyläther, welcher beim Erhitzen Alkohol abspaltet und in die β -Brompropenylverbindung übergeht. Durch Einwirkung eines weiteren Moleküls Natriumäthylat lässt sich eine Bromwasserstoffabspaltung erzielen, und es resultirt ein Allylenderivat.

Bei der Einwirkung von 2 Mol. Natriumäthylat haben Wallach und Pond¹⁾ ein Keton der Formel $R.CO.CH_2.CH_3$ erhalten; Höring²⁾ erhielt dagegen infolge doppelter Bromwasserstoffabspaltung direct das Allylenderivat. Aber auch beim Isosafrol war beobachtet worden, dass bei höher bromirten Verbindungen die Bildung von β -Brompropyläther nicht stattfindet, sondern nur eine Abspaltung von Bromwasserstoff unter Bildung von β -Brompropenylverbindungen und weiterhin von Allylverbindungen eintritt.

In Anbetracht dieser bemerkenswerthen Resultate war es wünschenswerth, auch den einfachsten Repräsentanten der aromatischen Propenverbindungen, das 1-Phenylpropen einer eingehenderen Untersuchung zu unterziehen. Eine solche wurde schon vor einer Reihe von Jahren von Perlstein³⁾ im hiesigen Institut begonnen; diese Untersuchungen konnten jedoch wegen der damaligen schwierigen Herstellung des 1-Phenylpropens durch Erhitzen von Phenylmethacrylsäure oder durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzaldehyd nicht in erschöpfender Weise ausgeführt werden.

Den Arbeiten Grignard's⁴⁾ verdanken wir heute eine Methode, um in verhältnissmässig leichter Weise mit guten Ausbeuten aromatische Propenverbindungen zu erhalten. Bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Magnesiumjodäthyl bildet sich zuerst das Aethylphenylcarbinol; dieses lässt sich durch Ueberführen in das Chlorid und Destillation desselben, oder nach der von Klages⁵⁾ beschriebenen Methode durch Einleiten von Salzsäuregas und Kochen mit wasserfreiem Pyridin leicht in das 1-Phenylpropen überführen. Auch durch wiederholte Destillation des Aethylphenylcarbinols geht dasselbe unter Wasserabspaltung in das 1-Phenylpropen über. Dieses bildet dann eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Sdp. 174—175°. Lässt man auf 1 Mol. Phenylpropen in ätherischer oder chloroformi-

¹⁾ Diese Berichte 28, 2713 [1895].

²⁾ Höring, Inaug.-Dissert. Rostock 1897.

³⁾ Inaug.-Dissert. Jena 1889.

⁴⁾ Compt. rend. 130, 1322.

⁵⁾ Diese Berichte 35, 22, 45 [1902].

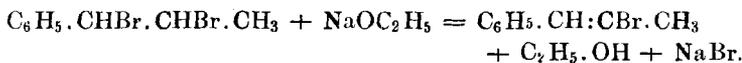
scher Lösung 1 Mol. Brom unter guter Kühlung und beständigem Umrühren langsam zufließen, so scheidet sich nach einiger Zeit das Dibromid in Form von langen, weissen Nadeln vom Schmp. 66° aus¹⁾.

Zu einer alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat wurde 1 Mol.-Gew. dieses Dibromids zugesetzt und am Rückflusskühler solange gekocht, bis das Reaktionsgemisch keine alkalische Reaction mehr zeigte, wozu ca. 8 Stdn. erforderlich waren. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Aether extrahirt. Der Aether wurde abdestillirt und der ölige Rückstand im Vacuum der Destillation unterworfen. Hierbei ging bei einem Drucke von 20 mm zwischen $109-110^{\circ}$ ein schwach gelblich gefärbtes Oel über, das einen intensiven, scharfen, beissenden Geruch besass, der die Augen stark reizte. $D_{20} = 1.35$.

0.5684 g Sbst.: 0.5384 g AgBr. — 0.5171 g Sbst.: 0.4888 g AgBr.

$C_6H_5.CH:CHBr.CH_3$. Ber. Br 40.60. Gef. Br 40.13, 40.23.

Hieraus ergibt sich, dass bei der Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat auf 1 Mol. Phenylpropyldibromid kein Ersatz eines Bromatoms durch die Aethoxylgruppe stattgefunden hat, sondern dass Bromwasserstoff abgespalten wurde.



Es wurde also ein β -Brompropenylbenzol erhalten. Diese Verbindung nimmt Brom unter Entfärbung und ohne Bromwasserstoffentwicklung auf; es bildet sich dabei ein dickflüssiges Oel, welches noch nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Das zweite Bromatom liess sich durch weitere Einwirkung von Natriumäthylat nicht mehr abspalten; selbst bei 12—15-stündigem Kochen mit einem bedeutenden Ueberschusse von Natriumäthylat wurde, neben geringen, harzigen Polymerisationsproducten, das bei $109-110^{\circ}$ (20 mm Druck) siedende β -Brompropenylbenzol durch Destillation erhalten.

Das Gleiche war der Fall, wenn man auf das Phenylpropylen-dibromid von Anfang an überschüssiges Natriumäthylat einwirken liess. Hierbei wurde nicht, wie zu erwarten war, der bromfreie Propenyläther erhalten, sondern es ging bei der Destillation im Vacuum unter 16 mm Druck zwischen $104-105^{\circ}$ ein gelblich gefärbtes Oel über, das sich durch seinen Bromgehalt von 40.09 pCt. und seinen intensiven Geruch als das β -Brompropenylbenzol erwies.

¹⁾ Ann. d. Chem. 172, 131.

Man sieht also hieraus, dass der Verlauf der Einwirkung von Natriumäthylat auf die Bromide von aromatischen Propenen ein sehr verschiedener ist. Allem Anscheine nach haben die Substituenten des Phenylrestes auf die Einwirkung des Natriumäthylats einen bedeutenden Einfluss. Wir sind deshalb mit der Untersuchung von weiteren substituirten Phenylpropenen beschäftigt, und werden die Untersuchungen auch auf die in der Seitenkette substituirten Propene, wie Phenylmethylpropen, Phenyldimethylpropen etc., ausdehnen, worüber wir in einiger Zeit weitere Mittheilung zu machen gedenken.

Laborat. für allgemeine Chemie, technische Hochschule, Stuttgart,
December 1902.

44. N. Zelinsky: Ueber eine neue Synthese der Camphocarbonsäure.

Mittheilungen aus dem Laboratorium für organische und analytische Chemie der Universität Moskau.

(Eingegangen am 5. Januar 1903).

Wie bekannt, kann diese Säure nach der Methode von Baubigny-¹⁾ Brühl²⁾ leicht aus Campher durch successive Einwirkung von Natrium und Kohlensäure in Gegenwart eines neutralen Lösungsmittels erhalten werden. Diese von Brühl genau studirte Reaction giebt gute Resultate, sie wird jedoch dadurch complicirt, dass sich ausser der Säure auch Borneol bildet, welcher sorgfältig entfernt werden muss. Die technische Camphocarbonsäure enthält immer Borneol.³⁾

Vor anderthalb Jahren habe ich gezeigt,⁴⁾ dass Campher mit magnesium-organischen Verbindungen in Reaction treten kann. Es war naheliegend, Bromcampher in dieser Hinsicht zu untersuchen.

6 g Bromcampher (Schmp. 76°), *o*-Derivat, werden in Anwesenheit von Aether mit 0.6 g. reinen trocknen Magnesiumpulvers in Reaction gebracht. Nach Verlauf der höchst energischen Reaction wurde kurze Zeit Kohlensäure hindurchgeleitet und dann die gebildeten, complexen, magnesiumorganischen Verbindungen mit kaltem Wasser und Schwefelsäure zersetzt. Die Camphocarbonsäure wurde aus der ätherischen Schicht mit wässriger Kalilauge ausgezogen und aus Letzterer mit Schwefelsäure von neuem ausgefällt, Sie scheidet sich völlig rein

¹⁾ Ann. chim. phys. [4] 19, 255. Siehe auch Haller C. r. 105, 229.

²⁾ Diese Berichte 24, 3384 [1891].

³⁾ Ebenda, Brühl, 35, 3511 [1902].

⁴⁾ Ebenda, 34, 2883 [1901].