

## 36. L. Balbiano und V. Paolini: Berichtigung.

(Eingegangen am 11. Januar 1904.)

In unserer Abhandlung<sup>1)</sup> »Reactionen von Mercuriacetat gegenüber Terpenen und Verbindungen, die die Gruppe  $C_3H_5$  enthalten« wiesen wir auf die Hrn. Mammola durch Reduction der Chlor-Quecksilber-Verbindung des Apiols gelungene Darstellung eines Hydroxy-apiols hin, dessen weiteres Studium wir uns vorbehielten.

Die in diesem Jahre wiederholten Versuche haben uns bewiesen, dass auch in diesem Falle die Reduction dem allgemeinen Verlauf, wie wir ihn für die ähnlichen Verbindungen des Methylchavicol, des Safrols und des Methyleugenols beobachteten, folgt, und dass die als Hydroxy-apiol angesehene Substanz nichts weiter als Apiol, sowie das Benzoylderivat (vermitteltst Benzoesäure-anhydrid und Natriumbenzoat erhalten) nichts als ein Gemisch von Apiol und Benzoesäure-anhydrid ist.

## 37. Carl Hell und H. Stockmayer: Ueber Anisyl-phenyl-propen.

(Eingegangen am 30. December 1903.)

Das verschiedenartige Verhalten, welches die Dibromide aromatischer Propenverbindungen gegenüber Wasser, Alkohol, Natriumäthylat und anderen Reagentien zeigten, wie es aus den Untersuchungen des Einen von uns im Verein mit seinen Mitarbeitern bei den Dibromiden des Anethols, Methylisoeugenols, Isosafrols und ihren Bromsubstitutionsproducten, sowie neuerdings bei dem einfachsten Vertreter, dem Phenylpropen<sup>2)</sup>, zu Tage getreten ist, haben den Wunsch erweckt, das Studium auch auf andere Propenverbindungen zu übertragen, ein Wunsch, der um so natürlicher ist, als uns die vortreffliche Methode von Grignard in den Stand gesetzt hat, beliebige Propenverbindungen der aromatischen Reihe auf verhältnissmässig einfachem Wege zu erhalten.

Wir theilen hier zunächst die Resultate mit, die sich bei dem Studium des Anisyl-phenyl-propens,  $(CH_3O \cdot C_6H_4)(C_6H_5)C:CH \cdot CH_3$ , ergeben haben.

Zur Darstellung dieser bis jetzt noch nicht bekannten Verbindung gingen wir von dem Anisylphenylketon aus, das nach dem Verfahren

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3575 [1903].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 204 [1903].

von Gattermann<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Anisol und Benzoylchlorid leicht erhalten werden kann.

Die Ausbeute an Rohproduct betrug 55 g, die an krystallisirtem, reinem Keton 47 g = 81 pCt. der Theorie. Daneben entstand noch eine kleine Menge des freien Phenols. Das Anisylphenylketon bildete grosse, durchsichtige, durch Schönheit ausgezeichnete Krystalle, welche übereinstimmend mit den Angaben von Gattermann, Ehrhardt und Maisch bei 61–62° schmolzen.

0.1146 g Sbst.: 0.3326 g CO<sub>2</sub>, 0.0594 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.24, H 5.66.

Gef. » 79.16, » 5.79.

Nach uns gütigst mitgetheilten Angaben von Prof. Dr. Sauer an der hiesigen Hochschule sind die Krystalle stark licht- und doppelbrechend, optisch zweiaxig, ohne erkennbar hervortretende Spaltbarkeit, vielleicht zum rhombischen System gehörig; doch lassen sich die stark verzerrt ausgebildeten, nur matt schimmernde Flächen zeigenden Krystalle nicht mit Sicherheit näher deuten.

Aus diesem Keton wurde nun mittels Magnesium und Jodäthyl das Anisyl-phenyl-äthyl-carbinol, (CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C.OH, darzustellen versucht, um dann aus ihm durch Wasserabspaltung zu der gewünschten Propenverbindung zu gelangen.

Es zeigte sich nun in dem vorliegenden Fall, dass das erwartete Carbinol gar nicht auftritt, sondern dass an seiner Stelle gleich die Propenverbindung erhalten wird.

5 g Magnesiumspähne wurden in einem grossen Rundkolben, der mit Tropftrichter und Rückflusskühler versehen war, mit 100 ccm vorher sorgfältig von Alkohol und Wasser befreitem Aether übergossen und hierauf dann 40 g Jodäthyl langsam zufließen gelassen. Durch vorübergehenden Zusatz einer kleinen Menge freien Jods, das als Katalysator zu wirken scheint, konnte der Eintritt der Reaction fast momentan eingeleitet werden; dieselbe vollzog sich sehr lebhaft unter starker Wärmeentwicklung, sodass ein beträchtlicher Theil des Aethers trotz des langen Kühlers verloren ging und wieder ersetzt werden musste. Nach etwa einer Stunde war das Magnesium bis auf ganz geringe Spuren gelöst. Nun wurde das Anisylphenylketon, in Aether gelöst, durch den Tropftrichter zugegeben, worauf eine neue, lebhafte, mit Wärmeentwicklung verbundene Reaction eintrat. Das Reactionsproduct wird nun mit grossem Ueberschuss angesäuerten Wassers unter starker Kühlung versetzt, da diese Reaction gleichfalls

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1204 [1890].

mit lebhafter Wärmeentwicklung verbunden ist. Der Aether wurde dann abgetrennt, die saure Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium abdestillirt, wobei eine ölige Substanz zurückblieb, die allmählich in einer Kältemischung zu einer schwach roth gefärbten, amorphen Masse erstarrte. Dieselbe ist sehr leicht löslich in Aether, Ligroin, Benzol, Aceton, Eiaessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Zum Umkrystallisiren eignen sich besonders 80-procentiger Alkohol und Methylalkohol. Namentlich aus letzterem Lösungsmittel wird das Product in schönen, weissen, glänzenden Blättchen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 54°. Mit concentrirter Schwefelsäure zeigt der Körper Halochromie. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug etwas über 50 pCt. der Theorie.

Die Analyse entsprach nicht dem erwarteten Carbinol, sondern sprach für das Vorliegen des Anisyl-phenyl-propens, was auch durch das weitere Verhalten bei der Destillation sowie gegen Brom bestätigt wurde.

0.2070 g Subst.: 0.6508 g CO<sub>2</sub>, 0.1354 g H<sub>2</sub>O.

(CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C.OH. Ber. C 79.33, H 7.42.

(CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)C:CH.CH<sub>3</sub>. » » 85.71, » 7.14.

Gef. » 85.74, » 7.31.

Es hat also schon bei der Umsetzung der Magnesiumverbindung mit dem angesäuerten Wasser die Zersetzung des Carbinols unter Wasseraustritt stattgefunden, ohne dass eine Behandlung mit Essigsäureanhydrid oder einer anderen wasserentziehenden Substanz oder stärkeres Erhitzen nothwendig gewesen wäre.

Die Propenverbindung destillirt unter gewöhnlichem Luftdruck gegen 312° unverändert über.

Unter dem Einfluss von Tesla-Strömen giebt der Dampf grüne Funken; momentanes, schwaches Leuchten von violetter Farbe wurde ebenfalls bemerkt.

Ein eigenthümliches, von den anderen bisher untersuchten Propenverbindungen abweichendes Verhalten machte sich auch gegenüber der Einwirkung des Broms geltend.

Wird die Lösung des Anisylphenylpropens in Chloroform unter fortwährendem Umschütteln mit der für das Dibromid nöthigen Menge Brom, gleichfalls in Chloroform gelöst, versetzt, so findet Entfärbung unter deutlicher Wärmeentwicklung statt. Beim Abdestilliren oder Verdunsten von Chloroform traten jedoch reichliche Dämpfe von Bromwasserstoff auf, und es blieb eine dickflüssige, roth gefärbte Masse zurück, welche jedoch beim Reiben nach längerem Stehen im Eisschrank zum Erstarren gebracht werden konnte. Die festgewordene, nur noch schwach gefärbte Masse ist sehr leicht löslich in Ligroin,

Eisessig, Aceton, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform. Zum Umkrystallisiren wurde mit wenig Wasser versetzter Methylalkohol oder auch Aethylalkohol benutzt, aus dem das Product in schönen Nadeln von weisser Farbe auskrystallisirte. Der Schmelzpunkt lag bei 51—52°.

Die Brombestimmung ergab 26.27 pCt. Brom.

0.1790 g Sbst.: 0.1222 g AgBr.

Das Dibromid des Anisylphenylpropens,  $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$ , verlangt 41.73 pCt. Brom; das durch Abspaltung von Bromwasserstoff daraus erhaltene gebromte Propen,  $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}:\text{CBr}\cdot\text{CH}_3$ , 26.40 pCt. Br.

Die Analyse ergab somit, dass bei der Einwirkung des Broms nicht das erwartete Dibromid, sondern durch Bromwasserstoffabspaltung das Anisyl-phenyl-brom-propen entstanden war.

Da möglicher Weise durch den beim Umkrystallisiren der Verbindung verwandten Alkohol, der auch bei anderen Dibromiden aromatischer Propene zersetzend einwirkt, die Abspaltung des Bromwasserstoffes herbeigeführt werden konnte, so haben wir bei einer neuen Portion die durch Anlagerung von Brom in chloroformischer Lösung und nach dem Abdestilliren des Chloroforms erhaltene feste Masse, unter Vermeidung jeder Spur von Alkohol und Wasser, aus über Natrium destillirtem Aether umkrystallisirt. Das Resultat war jedoch wieder dasselbe. Die aus der ätherischen Lösung erhaltenen, feinen, nadelförmigen Kryställchen schmolzen gleichfalls zwischen 51° und 52°, und die Brombestimmung ergab:

0.1148 g Sbst.: 0.0716 g AgBr = 26.54 pCt. Br.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass bei Verbindungen, welche  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$  und  $\text{C}_6\text{H}_5$  an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten, eine an dem gleichen Kohlenstoff vorhandene negative Gruppe (Hydroxyl oder Halogen) mit dem Wasserstoff einer benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe so leicht als Wasser oder Halogenwasserstoff sich abspaltet, dass die Darstellung einer solchen gesättigten Verbindung unmöglich erscheint. Ebenso leicht wie das Anisylphenyläthylcarbinol geht auch das Anisylphenylpropendibromid, das eine durch Abspaltung von Wasser, das andere durch Abspaltung von Bromwasserstoff, in die ungesättigte Propenverbindung über.

Die Unmöglichkeit, ein Dibromadditionsproduct zu geben, erstreckt sich auch noch auf das

gebromte Propen,  $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}:\text{CBr}\cdot\text{CH}_3$ ,

obgleich bei dieser Verbindung ein Wasserstoffatom, das mit dem Brom als Bromwasserstoff sich abspalten könnte, nicht mehr vorhanden ist.

Als wir den Versuch machten und Brom zu dem in Chloroform gelösten Anisyl-phenyl-brom-propen hinzutropfen liessen, machte sich sofort die Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar, die durch Umschütteln und Eintauchen in warmes Wasser noch mehr befördert werden konnte. Als nach Zusatz von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Brom, die Bromwasserstoffentwicklung nachliess, wurde der Ueberschuss des Broms mit Natriumbisulfit entfernt, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Das zurückbleibende krystallinische Product wurde aus Methylalkohol umkrystallisirt, wobei kleine, harte, weisse Kryställchen vom Schmp. 98 - 99° erhalten wurden.

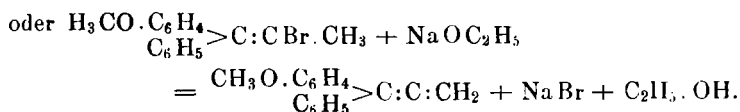
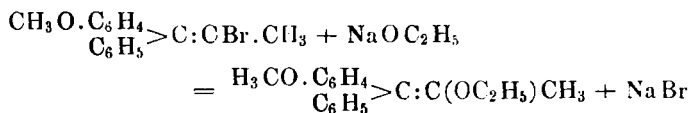
$$0.1238 \text{ g Sbst.} : 0.1224 \text{ g AgBr} = 42.07 \text{ pCt. Br}$$

$$0.1323 \text{ » } \text{ » } 0.1293 \text{ » } \text{ » } = 41.59 \text{ » } \text{ » }$$

$$\text{Die Formel } C_{16}H_{24}OBr_2 \text{ verlangt} = 41.88 \text{ » } \text{ » } .$$

Es ergibt sich somit, dass auch in diesem Falle kein Dibromid sich gebildet hatte, sondern dass ein Substitutionsproduct, wahrscheinlich in der Anisylgruppe Brom enthaltend, entstanden war.

Es war noch interessant, das Verhalten des Anisylphenylbrompropens gegen Natriumäthylat kennen zu lernen. Da an der doppelt gebundenen Kohlenstoffgruppe kein Wasserstoffatom mehr vorhanden war, so war die Bildung eines Allylenderivats wie beim Anethol oder Isoeugenol ausgeschlossen. Das Natriumäthylat konnte daher nur unter Bildung einer Aethoxyverbindung oder einer solchen mit doppelt olefinischer Bindung reagieren:



Der Versuch ergab, dass überhaupt keine Einwirkung stattfand.

1 g des Anisylphenylmonobrompropens wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit überschüssigem Natriumäthylat längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, ohne dass die geringste Einwirkung oder Abscheidung von Bromnatrium zu bemerken gewesen wäre. Der Alkohol wurde dann abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Die ausgeschiedene zähe Masse erstarrt beim Stehen und Rühren und krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln. Der Schmelzpunkt lag wieder bei 51-52°. Die Brombestimmung ergab: 0.1375 g Sbst.: 0.0854 g AgBr = 26.43 pCt. Br. Die bei dem Versetzen des Aetherrückstandes mit Wasser erhaltene Lösung liess keine Spur von gebildetem Bromnatrium erkennen. Das Natriumäthylat hatte somit gar nicht auf das gebromte Anisylphenylpropen eingewirkt.

Das Anisylphenylpropen bietet somit in seinem Verhalten zu Brom gegenüber den einfach arylirten Propenen sehr bemerkenswerthe Unterschiede dar, welche nur auf die Häufung der aromatischen Reste an dem  $\alpha$ -Kohlenstoff des Propens zurückzuführen sind.

Die Abspaltung des noch vorhandenen Propenwasserstoffs mit dem Brom erfolgt hier so ausserordentlich leicht, dass auch bei Abschluss aller den Austritt von Bromwasserstoff begünstigenden Lösungsmittel die Darstellung eines Dibromids unter den gewöhnlichen Temperaturbedingungen überhaupt nicht möglich zu sein scheint.

Stuttgart, December 1903. Laborat. für allgem. Chemie der techn. Hochschule.

### 38. C. Hell und H. Bauer: Aromatische Propenverbindungen. III. Mittheilung: Diphenyl-propen und Phenyl-methyl-propen.

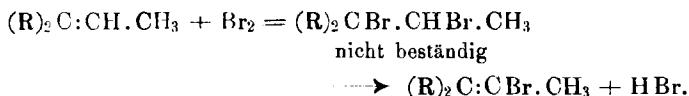
(Eingegangen am 30. December 1903.)

Wie aus der voranstehenden Mittheilung hervorgeht, wurde bei dem Anisyl-phenyl-propendibromid in seiner Unbeständigkeit ein eigenartiges, von den seither von uns untersuchten Propenverbindungen abweichendes Verhalten beobachtet. Aus unseren früheren Untersuchungen geht aber hervor, dass die in Parastellung zur Propengruppe sich befindende Oxyalkylgruppe auf die Reactionsfähigkeit derartiger Propendibromide einen bedeutenden Einfluss ausübt. Wir zogen deshalb das Diphenyl-propen und das Phenyl-methyl-propen in den Bereich unserer Untersuchungen.

Das Diphenyl-propen (I) sowohl, wie auch das  $\alpha$ -Phenyl-



$\alpha$ -methyl-propen (II) verhält sich der Einwirkung von Brom völlig analog dem Anisyl-phenyl-propen. Das Dibromid, das zuerst gebildet wird, spaltet schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff ab und geht in die  $\beta$ -Brompropenylverbindung über:



Es ist also auch bei diesen aromatischen Propendibromiden im Einklang mit dem Dibromid des Anisyl-phenyl-propens ein Bromatom der Seitenkette äusserst beweglich. Diese Beweglichkeit äussert sich bei demselben aber darin, dass es mit dem Wasserstoffatom der in