

von 6 cm gerade durch die Tensionsdifferenz für die vorgeschriebene Salzsäure ausgeglichen wird. Der Procentgehalt ist  $(700 - p) \times 2$  falls genau das für den Kolben berechnete Normalgewicht  $a$  abgewogen war; werden statt dessen  $b$  g abgewogen, so ist der Procentgehalt  $(700 - p) \times 2 \times \frac{a}{b}$ . Abweichungen der Temperatur von  $20^\circ$  werden wie immer corrigirt mit  $\frac{1}{30}$  des gefundenen Procentgehaltes pro Grad und entgegengesetztem Vorzeichen von Abweichung und Correctur.

Beleganalysen: angewendet chemisch reines Zink

1. Kolben mit Gummistopfen,  $V = 91.18$ , Normalgew.  $a = 0.1630$  g.

Einwaage b	t	p	700 - p	pCt. Zn
0.1666	20 <sup>0</sup>	191.8	508.2	99.46
0.1542	20	229.1	470.9	99.54
0.1642	20	198.8	501.7	99.60
0.1657	20	193.7	506.3	99.64

2. Kolben mit eingeschliffenen Stopfen,  $V = 57.42$ , Normalgew.  $a = 0.1027$  g

Einwaage b	t	p	700 - p	pCt. Zn
0.1097	20 <sup>0</sup>	165.8	534.2	99.98
0.1064	20	182.8	517.2	99.82

Die vorstehende Untersuchung ist von Hrn. cand. chem Eickmann bearbeitet worden.

## 72. Carl Hell: Ueber eine einfache Bildung von Stilben, Mono-4-methoxystilben und $\alpha$ -Methylstilben.

(Eingegangen am 28. Januar 1904.)

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen über das verschiedene Verhalten, das die Dibromide aromatischer Propenverbindungen in Bezug auf ihre Beständigkeit zeigten, wie sich dies aus den früheren Untersuchungen über die Bromverbindungen des Anethols, des Isoafrols und der Methyl- und Aethyl Aether des Isoeugenols, sowie den erst in letzter Zeit untersuchten Bromiden des Phenyl-propens, Di-phenyl-propens, Phenyl-methyl-propens und des Anisyl phenyl-propens ergeben hatte, habe ich meine Beobachtungen auch auf andere aromatische Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette ausgedehnt und in dem Stilben und seinen Derivaten ein geeignetes Ausgangsmaterial ge-

funden. Lässt sich doch das Stilben auffassen als ein Phenylpropen, welches statt der Methylgruppe eine Phenylgruppe enthält, und in derselben Weise kann das *p*-Methoxystilben mit dem Anethol verglichen werden.

Die Schwierigkeit, auf welche diese Untersuchungen stossen, liegt nur in Beschaffung des Ausgangsmaterials. Schon die Gewinnung grösserer Mengen Stilben ist, wie sich aus dem hohen Preise ergibt, keine sehr einfache und billige<sup>1)</sup>, und noch grössere Schwierigkeiten bereitet die Darstellung von alkylirten und oxyalkylirten Stilbenen. Dazu kommt, dass nach den gewöhnlichen Methoden, welche zu solchen oxyalkylirten Stilbenen geführt haben, wohl Derivate erhalten werden, bei denen in beiden Phenylresten die Alkyloxygruppe enthalten ist, während solche, welche einseitig ein Aethoxyl oder Methoxyl enthalten, fast garnicht bekannt sind. Nur das *p*-Methoxystilben ist bis jetzt als Nebenproduct von v. Walther und Wetzlich<sup>2)</sup> bei der Condensation von Phenyllessigsäure und Anisaldehyd erhalten und bei 8-stündigem Erhitzen im Rohr auf 240° eine 20-procentige Ausbeute erzielt worden. Auch im Aethylenrest alkylirte Stilbene waren bis vor kurzem nicht bekannt. Erst im vorletzten Jahre ist von Klages<sup>3)</sup> aus Desoxybenzoïn und Methylmagnesiumjodid das  $\alpha,\beta$ -Diphenylpropen oder  $\alpha$ -Methylstilben dargestellt worden. Wenn man jedoch die Kostspieligkeit des Desoxybenzoïns in Betracht zieht, so wird man wohl zugeben müssen, dass auf diesem Wege kaum grössere Mengen von Methylstilben zu erlangen sind.

Die ausgezeichnete Grignard'sche Methode, deren ich mich in der letzten Zeit mit meinen Mitarbeitern in der verschiedensten Weise zur Darstellung alkylirter Phenylpropene bedient habe, schien auch für die Darstellung des Stilbens und einfacher Derivate desselben Erfolg versprechend zu sein, und in der That ist es mir gelungen, in Gemeinschaft mit Hrn. Grieb und später auch mit Hrn. Wiegandt durch Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Benzaldehyd, Anisaldehyd, Acetophenon etc. zu den gewünschten Stilbenverbindungen zu gelangen.

Die Darstellung des Benzylmagnesiumchlorids und die Einwirkung desselben auf Aldehyde und Ketone ist nicht sehr häufig zur Aus-

<sup>1)</sup> Erst im vergangenen Jahr ist von W. Wislicenus und Endres, diese Berichte 36, 1194 [1903], eine ausgiebigere Methode zur Darstellung des Stilbens aus Phenylnitromethan angegeben worden; ob dieselbe bei den theureren Ausgangsmaterialien Benzocyanid und Acethylnitrat auch besonders billig ist, möge dahingestellt bleiben.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 61, 175.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 2648 [1902].

führung gekommen; wenigstens konnten wir zur Zeit, als wir unsere Versuche unternahmen, nur eine Mittheilung von Zelinsky<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Kohlensäure auf Benzylmagnesiumchlorid und eine Notiz von Houben<sup>2)</sup> über die Einwirkung des Benzylmagnesiumchlorids auf Methylsulfat in der Literatur auffinden. Grignard<sup>3)</sup> selbst giebt an, dass Benzylmagnesiumbromid auf Aldehyde nicht in analoger Weise reagire, und dass dabei nur Dibenzyl sich bilde. Erst in jüngster Zeit wird das Benzylmagnesiumchlorid von französischen Forschern häufiger angewandt<sup>4)</sup>.

Unsere Beobachtungen, die wir bei der Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Benzaldehyd, Anisaldehyd, Acetophenon bis jetzt haben machen können, zeigen jedoch, dass die Reaction zum grossen Theil normal unter Bildung eines Carbinols bezw. eines Stilbens verläuft, und dass das Auftreten des Dibenzyls, das wir in wechselnden Mengen, manchmal aber auch fast garnicht erhielten, von der Art und Weise der Ausführung des Versuches abhängig ist.

Benzylchlorid wirkt auf Magnesiumspähne, welche mit wasserfreiem Aether überschichtet sind, zunächst in der Kälte sehr langsam ein. Es dauert 1—2 Stunden, ehe eine Reaction zu bemerken ist, die aber dann unter lebhaftem Aufkochen des Aethers einsetzt, sodass es zweckmässig ist, durch äussere Kühlung den stürmischen Verlauf der Reaction etwas einzudämmen. Es empfiehlt sich, nicht mehr als 40 g Benzylchlorid mit der berechneten Menge Magnesium und etwa das doppelte, höchstens das 3-fache Volumen frisch über Natrium destillirten Aether zu verwenden. In diesem Falle löst sich das Magnesium fast ganz zu einer grün-blauen, dicken, halbflüssigen Masse auf, während, wenn man zu viel Aether nimmt, die Reaction sich ganz bedeutend verzögert und oft nach tagelangem Erwärmen nicht vor sich geht. Setzt man mehr Aether nach dem Eintritt der Reaction hinzu, so scheidet sich die Magnesiumverbindung des Benzylchlorids als weisser, gallertiger Niederschlag ab, der sich auf dem metallischen Magnesium festsetzt und die weitere Einwirkung des Benzylchlorids auf das Metall erschwert oder ganz verhindert. Aber auch im günstigsten Falle ist die Einwirkung des Benzylchlorids auf das Magnesium niemals ganz vollständig, es bleiben immer kleine Flitterchen vom Magnesium (etwa 10 pCt. der angewandten Menge) unverändert, die auch durch einen

<sup>1)</sup> Zelinsky, diese Berichte 35, 2694 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 3085 [1903].

<sup>3)</sup> Chem. Centralbl. 1901, II, 623.

<sup>4)</sup> Vergl. Grignard, Bull. Soc. Chim. [3] 29, 953; Tiffeneau und Delange, Compt. rend. 137, 573; Bouveault, Bull. Soc. Chim. [3] 29, 1051.

Ueberschuss von Benzylchlorid nicht vollständig zum Verschwinden gebracht werden können. Zu dem dickflüssigen, blau gefärbten Benzylmagnesiumchlorid lässt man nun durch einen Scheidetrichter die Aldehyde oder Ketone langsam hinzufliessen, wobei auf's neue eine lebhaft Reaction unter starker Wärmeentwicklung auftritt, die durch Kühlung mit kaltem Wasser gemässigt werden muss. Man hört mit dem Zusatz des Aldehyds etc. auf, wenn keine Reaction mehr wahrzunehmen ist, was gewöhnlich eintritt, wenn  $\frac{3}{4}$ — $\frac{4}{5}$  der theoretischen Menge zugegeben sind, lässt dann einige Zeit stehen und zersetzt die entstandene Magnesiumverbindung, welche sich als eine weisse, pulverige Masse abscheidet, mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure, äthert aus und destillirt das nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende, syrupförmige und gewöhnlich schwer zum Krystallisiren zu bringende Product im Vacuum, oder wenn man nur das Stilben gewinnen will, bei gewöhnlichem Druck, und krystallisirt das krystallinisch erstarrende Destillat aus einem passenden Lösungsmittel um. Legt man Werth darauf, auch das als Zwischenproduct auftretende Carbinol kennen zu lernen, vorausgesetzt, dass es überhaupt isolirbar ist, so leitet man in dem syrupförmigen Product, das nach der Entfernung des Aethers hinterbleibt, durch Anreiben mit etwas Ligroïn oder Benzol die Krystallisation ein, saugt ab und krystallisirt das Carbinol aus einem geeigneten Lösungsmittel (Benzol-Ligroïn, verdünnter Alkohol, Methylalkohol) um.

Auf diese Weise ist es Hr. Grieb und mir gelungen, Stilben mit ganz befriedigender Ausbeute zu erhalten und auch das Phenylbenzyl-carbinol,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , das mit dem Toluylenhydrat von Limpricht und Schwanert<sup>1)</sup> identisch ist, im reinen Zustande zu isoliren. Als wir diese Versuche im vergangenen Sommer begannen, konnten wir das Carbinol nicht im festen Zustande gewinnen. Das bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzylmagnesiumchlorid erhaltene Condensationsproduct blieb immer syrupartig, obgleich das Vorhandensein des Carbinols sich daraus ergab, dass bei der Destillation unter deutlicher Wasserabspaltung die Bildung von Stilben erfolgte. Als wir jedoch diese Versuche während der kalten Wintermonate wiederholten, gelang es uns leicht, durch Anreiben des syrupförmigen, stark abgekühlten Aetherrückstandes mit Ligroïn das Carbinol zum Krystallisiren zu bringen. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Essigsäure in schönen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 66—67°. Für das Toluylenhydrat wird von

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 155, 62.

Limpricht und Schwanert<sup>1)</sup>, von Goldenberg<sup>2)</sup> und neuerdings von Knoevenagel und Arndts<sup>3)</sup> der Schmelzpunkt zu 62°, von Sudborough<sup>4)</sup> zu 63° angegeben<sup>5)</sup>, während wir bei wiederholtem Umkrystallisiren stets den angegebenen höheren Schmelzpunkt beobachteten.

Bei der Einwirkung des Anisaldehyds auf Benzylmagnesiumchlorid, die ich ebenfalls mit Hrn. Grieb näher untersuchte, zeigte es sich, dass ähnlich wie bei der Einwirkung von Anisyl-phenyl-keton auf Aethylmagnesiumjodid, ein Carbinol garnicht erhalten werden konnte. Wurde das Einwirkungsproduct mit Wasser und Säure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt, so erstarrte der nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltene Rückstand leicht, und das durch Umkrystallisiren erhaltene Product erwies sich als reines *p*-Methoxystilben,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ; glänzende Blättchen vom Schmp. 135–136° (v. Walther und Wetzlich gaben 136° an). In ätherischer Lösung verbindet es sich mit Brom zu einem schwer löslichen Dibromid das bei 175° schmilzt (v. Walther und Wetzlich geben den Schmp. 177° an).

Es ist dieses Resultat um so bemerkenswerther, als dadurch gezeigt wird, dass das analoge Verhalten beim Anisyl-phenyl-keton, bei dessen Condensation mit Aethylmagnesiumjodid ebenfalls keine Bildung eines Carbinols beobachtet werden konnte, nicht etwa seinen Grund in dem tertiären Charakter des Kohlenstoffatoms, mit dem das Hydroxyl in Verbindung treten sollte, hat, sondern nur auf das Vorhandensein der in *p*-Stellung befindlichen Methoxylgruppe in dem einen Phenylrest zurückzuführen ist. Es ist diese Annahme mit um so grösserer Sicherheit zu machen, als bei der Einwirkung des Acetophenons auf Benzylmagnesiumchlorid, die ich mit Hrn. Wiegandt zusammen näher studirt habe, das Phenyl-benzyl-methyl-carbinol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , mit grosser Leichtigkeit isolirt werden kann, obgleich das Hydroxyl sich hier an einem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom befindet.

Dieses Phenyl-benzyl-methyl-carbinol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , das aus Ligroin in feinen, kurzen, strahlig angeordneten Kryställchen sich abscheidet, welche bei 50–51° schmelzen, ist so beständig, dass es im Vacuum (Sdp. 175° und 15 mm) ja selbst unter gewöhn-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 155, 62

<sup>2)</sup> Ebenda 174, 332.    <sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 1987 [1902].

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. 67, 605.

<sup>5)</sup> Im Beilstein, 2, 1079 ist der Schmelzpunkt irrthümlich zu 42° angegeben, und dieser Druckfehler ist auch in Richter's Lexikon der Kohlenstoffverbindungen übergegangen.

lichem Druck ohne Zersetzung destillirt werden kann. Erst bei längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht es theilweise in  $\alpha$ -Methylstilben,  $C_6H_5.C(CH_3):CH.C_6H_5$ , über; schöne, perlmutterglänzende Blättchen, welche in Uebereinstimmung mit den Angaben von Klages bei  $82-83^\circ$  schmelzen, und sich mit Brom zu einem Dibromid,  $C_6H_5.C(CH_3)Br.CH.Br.C_6H_5$ , vom Schmp.  $134-135^\circ$  verbinden.

Es ist auffallend, dass Klages bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Desoxybenzoïn das Carbinol nicht beobachten konnte, sondern sofort das Stilben erhielt.

Ueber die weiteren Eigenschaften dieser Carbinole und der daraus erhaltenen Stilbene, sowie über das Verhalten ihrer Dibromide werden wir in Bälde weitere Mittheilungen folgen lassen.

Stuttgart. Technische Hochschule. Laborat. für allg. Chemie, Januar 1904.