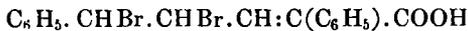


170. F. Willy Hinrichsen: Ueber Additionen an Systeme
conjugirter Kohlenstoffbindungen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Berlin.]

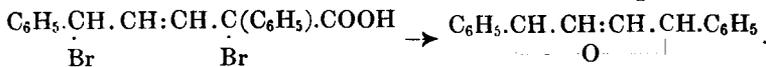
(Eingeg. am 8. März 1904; vorgetr. in der Sitzung vom 20. Februar 1904
von Hrn. F. W. Hinrichsen)

Vor kurzem veröffentlichten Michael und Leighton¹⁾ eine Abhandlung über das Dibromid der Phenylcinnamethylacrylsäure. Durch Oxydation der Verbindung mit Permanganat in Aceton erhielten die genannten Forscher Zimmtsäuredibromid und Benzoylameisensäure, wodurch die Constitution der Substanz als



festgelegt ist. Diese Thatsache steht im Gegensatz zu der Thieleschen Theorie der Partialvalenzen²⁾, nach der Additionen an derartige ungesättigte Körper stets in 1,4-Stellung erfolgen sollen. Seit längerer Zeit mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt, sehe ich mich durch die erwähnte Publication veranlasst, über einige meiner Resultate in aller Kürze hier zu berichten, da eine ausführliche Darstellung zur Zeit aus äusseren Gründen unmöglich ist.

In Gemeinschaft mit mehreren Mitarbeitern habe ich, von theoretischen Erwägungen ausgehend, unter besonderer Berücksichtigung der im Molekül herrschenden qualitativen Verhältnisse³⁾ Additionsreactionen von Verbindungen mit benachbarten Kohlenstoff-Doppelbindungen eingehend studirt. Im Verlaufe dieser Arbeit stellte Frl. M. Reimer auf meine Veranlassung u. a. auch die Mononitrophenylcinnamethylacrylsäure dar. Bei der näheren Untersuchung der Substanz zeigte sich nun ein auffallender Unterschied im Verhalten des Dibromides gegen das Verhalten der nitrofreien Säure. Während nämlich Letztere mit Soda momentan unter Kohlensäureabspaltung und Ringbildung in ein Furanderivat übergeht⁴⁾, was ja Thiele gerade zu der Annahme einer Bromaddition in 1,4-Stellung führte:



verhält sich das Dibromid des Nitrokörpers anders. Versetzt man nämlich die Nitrosäure mit verdünntem wässrigem Natriumcarbonat,

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 68, 521 [1903]. Ich wurde auf diese Mittheilung erst durch das Referat im Chem. Centralbl. 1904, I, 451, aufmerksam.

²⁾ Ann. d. Chem. 306, 87 [1899].

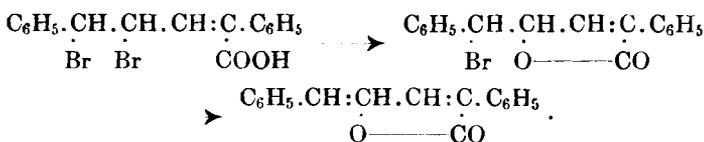
³⁾ Vgl. Zeitschr. für physik. Chem. 39, 304 [1901]. Ferner »Ueber den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre«, Ahrens' Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge, Band 7, Heft 7/8 [1903].

⁴⁾ Thiele und Rössner, Ann. d. Chem. 306, 201 [1899].

so scheidet sich zwar ebenfalls bald ein Niederschlag ab, dieser besteht aber aus dem Natriumsalz der Dibromsäure:



Bei der Bromirung selbst entsteht ferner neben dem Dibromid noch ein Bromlacton. Diese Unterschiede lassen von vornherein die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheinen, dass bei der Bildung des Furanderivates ein abnormer Reactionsverlauf eintritt, zumal Thiele und Rössner¹⁾ selbst noch eine zweite Reaction des Phenylcinnamylacrylsäuredibromides aufgefunden haben, die sich nach ihrer eigenen Angabe am besten durch Annahme der Nachbarstellung der beiden Bromatome erklären lässt. Es ist dies die Bildung des Cornicularlactons bei der Einwirkung von Diäthylanilin:



Ausserdem hat eine Addition von Brom an das endständige Kohlenstoffatom, welches gleichzeitig noch eine Phenyl- und eine Carboxyl-Gruppe trägt, schon aus dem Grunde recht wenig Wahrscheinlichkeit für sich, weil z. B. die α -Phenylzimmtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$, deren α -C-Atom also die gleichen Substituenten gebunden hält, wie in unserem Falle, überhaupt kein Brom anzulagern vermag. Ich unterwarf daher das nach der Vorschrift von Thiele dargestellte Dibromid der Phenylcinnamylacrylsäure der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig und erhielt neben Benzoësäure, geringe Mengen von Benzoylameisensäure, wie sie bei Annahme der Anlagerung des Broms an nur eine Kohlenstoffdoppelbindung zu erwarten war. Ich war im Begriff, auch den Ester der Verbindung zu oxydiren, als ich von der Mittheilung Michael's und Leighton's, die ich anfangs erwähnte, Kenntniss erhielt. Ich konnte danach von weiteren Versuchen abstehen.

Inzwischen war es nun gelungen, nachzuweisen, dass ganz allgemein Bromanlagerungen an solche Substanzen mit conjugirten Doppelbindungen, deren endständiges Kohlenstoff-Atom mit zwei negativen Resten verbunden ist, stets nur an die eine Doppelbindung, in 3,4-Stellung erfolgen. Ich habe diese Versuche in Gemeinschaft mit den HHrn. W. Triebel und O. Lohse durchgeführt und werde in kurzem an anderer Stelle ausführlich darüber berichten. Aus dem reichen Material, das mir nach unseren Beobachtungen zu Gebote steht, möchte

¹⁾ A. a. O.

ich an dieser Stelle nur die Bromirung des Cinnamylidenmalonesters hervorheben. Der Ester addirt leicht zwei Atome Brom. Das Dibromid liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig glatt Zimmtsäurebromid, wodurch die folgende Constitution der Substanz

erwiesen ist: $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CH : C(COOCH_3)_2$.
 Br Br

Experimenteller Theil.

Darstellung der *p*-Nitrophenyl-cinnamenylacrylsäure.

(Gemeinschaftlich mit Frl. M. Reimer.)

p-Nitrophenylessigsäures Natrium, das durch Verseifen von *p*-Nitrobenzylcyanid¹⁾ (aus Benzylcyanid und rauchender Salpetersäure) leicht erhältlich ist, reagirt mit Zimmtaldehyd und Essigsäureanhydrid bereits in der Kälte. Zur Darstellung der Verbindung wurden 20 g des nitrophenylessigsäuren Natriums mit 11 g Zimmtaldehyd und 22 g Essigsäureanhydrid etwa eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Es tritt schwache Kohlensäureentwicklung auf. Der dadurch entstehende Kohlenwasserstoff scheidet sich als dunkelbraunes, beim Abkühlen erstarrendes Oel ab. Die Reaktionsmasse wird zweimal mit heissem Wasser gewaschen, sodann mit heisser Soda mehrfach ausgekocht. Nach dem Ausäthern fällt man aus der alkalischen Lösung die Nitrosäure mit verdünnter Salzsäure. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man die Verbindung in feinen gelben Nadeln vom Schmp. 259°.

0.1872 g Sbst.: 0.0764 g H₂O, 0.4719 g CO₂.

Ber. C 68.81, H 4.40.

Gef. » 68.74, » 4.53.

Von Derivaten der Säure wurden das Natriumsalz (mit 2 H₂O), der Methylester und das Nitril (durch Natriumäthylat-Condensation leicht zugänglich) dargestellt und analysirt.

Bei der Bromirung der Säure in Chloroform wurde vorwiegend ein Monobromkörper erhalten, dessen Analyse auf Bromlacton stimmte: 1 g der Substanz wurde mit 0.5 g Brom längere Zeit stehen gelassen. Das als Lösungsmittel dienende Chloroform war nicht vorher getrocknet. Es stellte sich später heraus, dass in diesem Falle stets die Bromwasserstoff-Entwicklung besonders begünstigt wird. Nach dem Verjagen des Chloroforms in einem Luftstrom hinterblieb das Lacton als zunächst noch dunkel gefärbtes, schnell erstarrendes Oel, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in feinen, durchscheinenden, weissen Nadeln vom Schmp. 169—171° resultirte.

0.2002 g Sbst.: 0.0600 g H₂O, 0.3967 g CO₂. — 0.1504 g Sbst.: 0.0728 g AgBr.

Ber. C 54.55, H 3.20, Br 21.39.

Gef. » 54.05, » 3.32, » 21.24.

Das Dibromid entstand am leichtesten in Schwefelkohlenstofflösung. Aus der Lösung schied sich direct weisse Krystalle vom Schmp. 207—209° ab. Beim Umkrystallisiren trat immer partielle Zersetzung unter Bromverlust ein. Die nicht umkrystallisirte Verbindung gab folgende Analysen:

0.1513 g Sbst.: 0.0422 g H₂O, 0.2459 g CO₂. — 0.2157 g Sbst.: 0.1761 g AgBr.

C₁₇H₁₃NO₄Br₂. Ber. C 44.83, H 3.08, Br 35.18.

Gef. » 44.32, » 3.08, » 34.61.

Die Auflösung des Dibromids in möglichst wenig Alkohol wurde mit Wasser versetzt und tropfenweise concentrirte Sodalösung hinzugegeben. Es trat zunächst klare gelbe Lösung ein. Nach kurzer Zeit entstand eine Trübung, und es schied sich ein dicker, gelblich-weisser Niederschlag aus. Dieser löste sich leicht in kaltem Wasser und regenerirte mit verdünnter Schwefelsäure die ursprüngliche Dibromsäure. Es lag also das Natriumsalz vor.

Oxydation des Phenyl-cinnamylacrylsäure-dibromides.

Das Dibromid wurde nach der Vorschrift von Thiele und Rössner dargestellt. Die Oxydation nahm ich in folgender Weise vor: In einem geräumigen Erlenmeyer-Kolben wurden 25 g des Bromides in Eisessig gelöst und aus einem Tropftrichter allmählich die Lösung von etwas weniger als der theoretisch erforderlichen Menge Chromsäureanhydrid in Essigsäure hinzugegeben. Während der Reaction wurde bis zur Vollendung der Oxydation, die sich durch Grünfärbung der Flüssigkeit zu erkennen gab, auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten destillirte ich den grössten Theil des Eisessigs im Vacuum ab. Der Rückstand wurde mit wenig concentrirter Soda aufgenommen und ausgeäthert. In den Aether ging hierbei das bei der Einwirkung des Natriumcarbonats aus unverändertem Ausgangsmaterial gebildete Diphenyldihydrofuran über. Beim Versetzen der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schied sich die gebildete Säure ab; sie wurde mit Aether aufgenommen und umkrystallisirt. Das Oxydationsproduct zeigte keine Halogenreaction, liess sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und besass den Schmp. 126°. Es lag also Benzoësäure vor. Der Substanz liess sich durch Auslaugen mit Wasser eine geringe Menge einer Säure entziehen, die sich auf dem Wasserbade ölig abschied, im Exsiccator allmählich erstarrte und mit Phenylhydrazin eine starke Trübung gab. Diese Beobachtungen deuten auf das Vorhandensein von Benzoylameisensäure hin.

Dibromid des Cinnamylidenmalonesters.

(Gemeinschaftlich mit Hrn. W. Triepel.)

10 g Cinnamylidenmalonester, nach der Vorschrift von Thiele dargestellt, wurden in trockenem Chloroform gelöst und direct mit 20.5 ccm einer Lösung versetzt, die in 100 ccm Chloroform 10 ccm Brom enthielt. Bereits nach etwa 10 Minuten ist Entfärbung eingetreten. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibt das Dibromid als weisslichgelbe Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig gereinigt wird. Schmp. 93°.

0.2184 g Sbst.: 0.2029 g AgBr.

Ber. Br 39.40. Gef. Br 39.53.

Die in gleicher Weise, wie vorher beschrieben, ausgeführte Oxydation der Verbindung mit Chromsäure in Eisessig lieferte eine weisse Säure, die starke Halogenreaction aufwies, scharf bei 195° schmolz und bei der Analyse auf die Formel der Dibrom-dibydrozimmtsäure stimmende Zahlen gab.

0.1580 g Sbst.: 0.1925 g AgBr.

Ber. Br 51.94. Gef. Br 51.85.

171. P. Pfeiffer und P. Truskier: Zur Darstellung organischer Blei- und Quecksilber-Verbindungen.

(Eingegangen am 10. März 1904.)

Vor kurzem hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Schnurmann¹⁾ gezeigt, dass sich Zinntetrahalogenide mit Grignard'schem Reagens glatt umsetzen, unter Bildung von Alkyl- resp. Aryl-Zinnverbindungen. Gleichzeitig wurde angegeben, dass ganz analog aus Antimonpentachlorid Triäthylantimonchlorid entsteht, sodass hier der Typus einer allgemein anwendbaren Reaction vorzuliegen schien. Diese Vermuthung hat sich in der That bestätigt. Unter anderem lassen sich organische Quecksilber- und Blei-Verbindungen nach dieser Methode leicht gewinnen, womit namentlich Letztere, deren Darstellung bisher sehr umständlich war, nunmehr leicht zugänglich geworden sind.

Zur Darstellung organischer Bleiverbindungen, die sich ja sämmtlich vom vierwertigen Blei ableiten, kann man direct vom käuflichen

¹⁾ Diese Berichte 37, 319 [1904].