

**349. H. Bauer und H. Dieterle: Über die Bromide des Anisal-cinnamal-aceton.**

[III. Mitteilung zur Natur der Kohlenstoffdoppelbindung.]

(Eingegangen am 14. August 1911.)

Bei der Einwirkung von 1 Molekül Brom auf Anisal-cinnamal-aceton sind drei Möglichkeiten für die Bromaddition gegeben:

1. Das Brom wird an der dem Anisalrest benachbarten Doppelbindung addiert; es entsteht das Bromid folgender Konstitution:



2. Das Brom wird an der konjugierten Doppelbindung in Stellung 1.4 addiert:



3. Das Brom wird an der konjugierten Doppelbindung entweder in 1.2- oder 3.4-Stellung addiert:



oder  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3.$

Wenn nun die Addition von einem Molekül Brom an dieses dreifach ungesättigte Keton nach 1. also an der der Anisylgruppe benachbarten Doppelbindung erfolgt, so müßte in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, welche Hell und Bauer<sup>1)</sup> bei den Bromiden des Isoeugenoläthyläthers gemacht haben, das  $\alpha$ -ständige Bromatom sich leicht gegen Oxyalkyl austauschen lassen. Dies ist auch tatsächlich bei dem Dibromid des Anisal-cinnamal-acetons der Fall. Wird es mit Methylalkohol ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt, so wird das Bromatom gegen die Methoxygruppe ausgetauscht, es bildet sich ein Bromhydrinäther. Extrahiert man diesen nach dem Verdünnen mit Wasser mittels Äther, so kann man in der wäßrigen Lösung mit Silbernitrat Bromionen nachweisen. Das letztere gilt auch bei der Einwirkung von absolutem Äthylalkohol; das Reaktionsprodukt selbst konnte aber nicht isoliert werden, da es ein dickes Öl war, welches nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Auch gegen den Acetylrest läßt sich dieses eine Bromatom austauschen, wenn man eine alkoholische Lösung des Bromids bei gewöhnlicher Temperatur mit einer ebensolchen von Magnesiumacetat schüttelt; die Ausbeute ließ allerdings zu wünschen übrig, aber das Acetat selbst war faßbar und konnte analysiert werden.

Obwohl also nach diesen Versuchen alle Anzeichen darauf hindeuteten, daß die Bromaddition an der dem Anisylrest benachbarten

<sup>1)</sup> B. 37, 1128 [1904].

Äthylenbindung stattgefunden hat, so suchten wir dies durch weitere Untersuchungen zu bestätigen. Wir oxydierten daher das Dibromid mit Permanganat in Acetonlösung bei niedriger Temperatur, jedoch konnten hierbei außer Anissäure keine faßbaren Oxydationsprodukte erhalten werden. Dies war aber möglich, sobald man nicht das Dibromid, sondern den daraus erhaltenen Bromhydrinäther einer solchen Oxydation unterwarf. Es resultierte einerseits Anisaldehyd, und andererseits konnte eine Säure erhalten werden, welche sich auf Grund der Analyse und ihrer sonstigen Eigenschaften als identisch erwies mit der von E. Fischer<sup>1)</sup> aus Phenylbromdioxybuttersäure erhaltenen  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha,\beta,\gamma$ -trioxy-buttersäure,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH)COOH$ , bezw. deren Lacton erwies.

Diese Beobachtung ergänzt die aus dem Verhalten des Dibromids abgeleitete Annahme, daß die Bromaddition an der dem Anisylrest benachbarten Doppelbindung stattfindet, denn die Bildung der  $\gamma$ -Phenyltrioxybuttersäure erklärt sich am einfachsten durch direkte Addition von Sauerstoff bezw. Hydroxyl an der konjugierten Doppelbindung, welche eben dann mit Brom nicht in Reaktion getreten ist.

Außer dem Dibromid konnten wir auch ein Tetrabromid von dem Anisal-cinnamal-aceton erhalten, wogegen ein Hexabromid nicht gefunden werden konnte.

Wir legten nun bei diesen Arbeiten noch besonderen Wert auf die Aufarbeitung der Mutterlaugen, ausgehend von dem Gedanken, daß neben dem als Hauptprodukt entstandenen Dibromid in geringer Menge das eine oder andere isomere Dibromid gebildet werden könnte und dann beim Aufarbeiten der Mutterlaugen gefunden würde. Diese Untersuchung führte zu keinem isomeren Dibromid; dagegen konnte eine geringe Quantität von Tetrabromid isoliert werden, und zwar von dem gleichen, welches auch bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom auf das Anisal-cinnamal-aceton entsteht.

Daß bei der Addition von 4 Atomen Brom zwei an der der Anisylgruppe benachbarten Äthylenbindung addiert werden, geht daraus hervor, daß das Tetrabromid ebenfalls ein Bromatom gegen Oxyalkyl austauscht und einen Tribromhydrinäther liefert, und zwar denselben Tribromhydrinäther, den man auch erhält, wenn von dem Monobromhydrinäther noch 1 Mol. Brom addiert wird. Diesem Tribromhydrinäther kann durch Kochen mit wasserfreiem Pyridin 1 Mol. Bromwasserstoff entzogen werden.

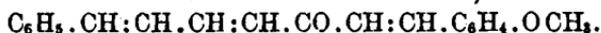
Nach diesen Untersuchungen nimmt also in dem Anisal-cinnamal-aceton diejenige Kohlenstoffdoppelbindung, welche der Ani-

<sup>1)</sup> B. 25, 2557 [1892].

sylogruppe benachbart ist, bei der Bromaddition eine bevorzugte Stellung ein.

### Experimentelles.

#### Anisal-cinnamal-aceton,



#### 1. Aus Anisaldehyd und Cinnamal-aceton.

Das zu diesem Zweck verwendete Cinnamal-aceton wurde nach der Vorschrift von Scholtz und Einhorn<sup>1)</sup> mit der geringen Abänderung hergestellt, daß man doppelt so viel Kalilauge nimmt und bei etwas oberhalb der Zimmertemperatur, 25—30°, digeriert; die Ausbeute war dann gut, ca. 80 % der Theorie.

30.0 g Cinnamal-aceton wurden in 100 g Äthylalkohol gelöst, 26.0 g Anisaldehyd zugegeben und dann mit 10 g 10-prozentiger Kalilauge unter heftigem Umschütteln versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Kondensationsprodukt krystallinisch ab. Abgesaugt und aus Äthylalkohol oder Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, stellt es gelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 138—139° dar. Konzentrierte Salzsäure färbt es dunkelkarmoisinrot, konzentrierte Schwefelsäure gelb.

#### 2. Aus Anisal-aceton und Zimtaldehyd.

35 g Anisal-aceton werden mit 26 g Zimtaldehyd vermischt und mit Hilfe von 100 g Alkohol auf dem Wasserbad zur Lösung gebracht. Hierzu gibt man 15 g 10-prozentiger Kalilauge unter Umschütteln zu, worauf sich das Kondensationsprodukt krystallinisch abscheidet. Das auf diese Weise hergestellte Präparat zeigt dieselben Eigenschaften, wie das nach 1. hergestellte.

0.2015 g Sbst.: 0.6089 g CO<sub>2</sub>, 0.1152 g H<sub>2</sub>O. — 0.1980 g Sbst.: 0.6010 g CO<sub>2</sub>, 0.1123 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 82.7, H 6.2.

Gef. » 82.7, » 6.4, 6.3.

#### Anisal-cinnamal-aceton-dibromid,



4 g Anisal-cinnamal-aceton wurden in 125 ccm Eisessig durch Erwärmen gelöst und nach dem Abkühlen 100 ccm Äther zugegeben, wobei Sorge getragen wird, daß es sich nicht mehr krystallinisch abscheidet. Zu der gut abgekühlten Lösung gibt man dann 1 ccm Brom tropfenweise zu und gießt die Lösung in einen mit Wasser zur Hälfte angefüllten Scheidetrichter. Durch Waschen der Ätherschicht mit

<sup>1)</sup> B. 28, 1726 [1895].

Wasser wird die Essigsäure entfernt, zugleich scheidet sich aber auch das Dibromid als weiße Masse unterhalb der Ätherschicht ab. Man saugt ab, wenn alle Essigsäure ausgewaschen ist, preßt auf Ton ab und krystallisiert nach völligem Trocknen aus Schwefelkohlenstoff um.

Kleine, feine, farblose Nadelchen. Schmp. 139—140°. Löslich in Aceton, Essigester und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Wasser.

0.1530 g Sbst.: 0.2995 g CO<sub>2</sub>, 0.0580 g H<sub>2</sub>O. — 0.1180 g Sbst.: 0.0978 g AgBr.

Ber. C 53.3, H 4.0, Br 35.1.

Gef. » 53.29, » 4.2, » 35.3.

Anisal-cinnamal-aceton-tetrabromid,  
 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CHBr.CHBr.CO.CHBr.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OCH<sub>3</sub>.

Die Herstellung des Tetrabromids geschah in derselben Weise, wie diejenige des Dibromids, nur daß man auf 4 g Anisal-cinnamal-aceton eben statt 1 ccm Brom 2 ccm Brom = 2 Moleküle zur Reaktion brachte. Das Tetrabromid stellt feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 155—156° dar. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Aceton, Alkohol, schwer löslich in Petroläther, fast unlöslich in Äther.

0.2105 g Sbst.: 0.3058 g CO<sub>2</sub>, 0.0581 g H<sub>2</sub>O. — 0.1952 g Sbst.: 0.2396 g AgBr.

Ber. C 39.4, H 2.9, Br 52.4.

Gef. » 39.6, » 3.0, » 52.3.

Einwirkung von Methylalkohol auf das Anisal-cinnamal-aceton-dibromid,

(1-Phenyl-7-anisyl-6-brom-7-methoxy-heptadienon-5),  
 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CH:CH.CO.CHBr.CH(OCH<sub>3</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OCH<sub>3</sub>.

2 g feingepulvertes Dibromid werden zu 30 g Methylalkohol gegeben und ca. 8—10 Minuten gekocht, wobei alles in Lösung geht und die Lösung eine braune Farbe annimmt. Man filtriert dann in flache Krystallisierschalen und läßt eindunsten. Nach einiger Zeit scheidet sich der Bromhydrinäther des Anisal-cinnamal-acetons in hellgelben Krystallen ab, welche abgesaugt und mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Hellgelbe Tafeln mit abgeflachten Ecken. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser; in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauvioletter Farbe löslich; konzentrierte Salzsäure wird gelb gefärbt.

0.1425 g Sbst.: 0.3290 g CO<sub>2</sub>, 0.0679 g H<sub>2</sub>O. — 0.1157 g Sbst.: 0.0543 g AgBr.

Ber. C 62.8, H 5.2, Br 19.95.

Gef. » 62.9, » 5.3, » 19.97.

Einwirkung von Magnesiumacetat auf das Anisal-cinnamal-aceton-dibromid,



5 g Dibromid und 10 g Magnesiumacetat werden auf dem Wasserbad in 150 ccm Alkohol gelöst, die Lösung in ein Glasstöpselglas filtriert und sechs Stunden in einem Schüttelapparat geschüttelt; man gibt dann vorsichtig Wasser zu, äthert aus und destilliert den Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat ab. Die hinterbleibende Schmiere wird mit Alkohol angerieben und erstarrt nach einigen Tagen völlig; durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Acetat als derbe, schwach gelb gefärbte Prismen vom Schmp. 78—79°. Es löst sich leicht in heißem Alkohol, Äther, Aceton, schwer in Petroläther, nicht in Wasser.

0.1543 g Sbst.: 0.3468 g CO<sub>2</sub>, 0.0675 g H<sub>2</sub>O. — 0.1970 g Sbst.: 0.0856 g Ag Br.

Ber. C 61.5, H 4.8, Br 18.6.

Gef. » 61.4, » 4.9, » 18.5.

Dibromid des 1-Phenyl-7-anisyl-6-brom-7-methoxy-heptadienons-5,



2 g Bromhydrinäther werden in 100 g Eisessig gelöst und in Eis gekühlt, alsdann fügt man tropfenweise 0.33 ccm Brom = 1 Molekül zu und gießt unter Umrühren in  $\frac{1}{2}$  l kaltes Wasser. Nach einiger Zeit hat sich das gesamte Bromadditionsprodukt an der Oberfläche abgeschieden, so daß die größte Menge der Flüssigkeit abgehebert werden kann, zuletzt saugt man auf einem Saugfilter ab und krystallisiert nach dem Abpressen auf Ton und völligem Trocknen aus Schwefelkohlenstoff um. Der so entstandene Tribromhydrinäther bildet feine, weiße Nadeln vom Schmp. 176—177.5°. Er ist leicht löslich in kochendem Methylalkohol, schwer in kaltem; löslich in Aceton, Petroläther, Alkohol, Äther.

Denselben Tribromhydrinäther erhielten wir auch durch Einwirkung von Methylalkohol auf das Anisal-cinnamal-aceton-tetrabromid, indem wir das letztere in Methylalkohol auf dem Wasserbad lösten, 15 Minuten lang erhitzen und abfiltrierten.

Durch Kochen mit Methylalkohol wird der Tribromhydrinäther nicht verändert; er besitzt also kein Bromatom mehr, das sich gegen eine Methoxygruppe austauschen läßt.

0.1288 g Sbst.: 0.2110 g CO<sub>2</sub>, 0.0440 g H<sub>2</sub>O. — 0.1055 g Sbst.: 0.1060 g Ag Br.

Ber. C 74.92, H 3.7, Br 42.78.

Gef. » 44.85, » 3.83, » 42.7.

Einwirkung von Pyridin auf das Dibromid des 1-Phenyl-7-anisyl-6-brom-7-methoxy-heptadienons-5,  
 $C_6H_5.CH:CH.CBr:CH.CO.CHBr.CH(OCH_3).C_6H_4.OCH_3$ .

2.0 g Tribromhydrinäther werden mit 15 g Pyridin am Rückflußkühler 20 Minuten lang gekocht, nach dem Erkalten in verdünnte Schwefelsäure gegossen und mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des letzteren hinterblieb eine schwarzbraune Schmiere, welche aber beim Anreiben mit Alkohol krystallinisch erstarrte; feine, gelbbraune Blättchen, Schmp. 174—175°. Die Analyse ergab, daß durch die Einwirkung von Pyridin ein Mol Bromwasserstoff abgespalten wurde. Das Reaktionsprodukt ist ziemlich löslich in Alkohol, Äther, Essigester, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen Benzoesäure und Anissäure.

0.1120 g Sbst.: 0.2160 g  $CO_2$ , 0.0438 g  $H_2O$ .

Ber. C 52.5, H 4.2, Br 33.3.

Gef. » 52.4, » 4.4, » 33.25.

Oxydation des 1-Phenyl-7-anisyl-6-brom-7-methoxy-heptadienons-5.

Eine Lösung von 2 g Bromhydrinäther in Aceton wurden mit einer ebensolchen von 6 g Kaliumpermanganat versetzt und einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich reichlich Mangansuperoxyd abgeschieden, und die überstehende Flüssigkeit war farblos. Man filtriert und destilliert das Aceton ab, gibt Wasser zu und unterwirft das Gemenge der Wasserdampf-Destillation. Das Destillat enthielt ein schwach gelb gefärbtes Öl vom Geruch nach Anisaldehyd. Es wurde ausgeäthert und der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten schieden sich kleine, weiße Blättchen ab, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 122—123° zeigten und so als das Phenylhydrazon des Anisaldehyds erkannt werden konnten.

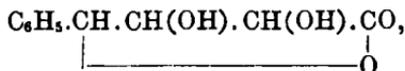
Eine Stickstoffbestimmung desselben ergab:

0.1309 g Sbst.: 8.2 ccm N (17°, 758 mm).

Phenylhydrazon des Anisaldehyds. Ber. N 12.4. Gef. N 12.6.

Der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Anteil wurde nach dem Erkalten ausgeäthert. Nach dem Entfernen des Äthers hinterblieben weiße Krusten, welche durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt wurden. Man erhält dann die Substanz in feinen, weißen Nadelchen vom Schmp.

115—117°. Die Analyse ergab, daß es sich um das Lacton der  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha,\beta,\gamma$ -trioxy-buttersäure,



handelt. Leicht löslich in kochendem Wasser, Äther, Alkohol; fast unlöslich in kaltem Wasser.

0.145 g Sbst.: 0.3301 g CO<sub>2</sub>, 0.067 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 61.85, H 5.2.

Gef. » 62.2, » 5.2.

Stuttgart, Juli 1911. Lab. für reine und pharmaz. Chemie der Kgl. Techn. Hochschule.

### 350. H. Bauer und H. Dieterle: Beitrag zur Pyrazolin-Umlagerung ungesättigter Hydrazone.

(Eingegangen am 14. August 1911.)

Bei der in vorstehender Mitteilung beschriebenen Untersuchung hatten wir verschiedene ungesättigte Ketone erhalten und zur Charakterisierung derselben auch ihre Phenylhydrazone hergestellt. Wie nun Auwers<sup>1)</sup> in einigen Publikationen mitgeteilt hat, lassen sich die Hydrazone von ungesättigten Aldehyden und Ketonen durch Kochen mit Eisessig in Pyrazolinderivate überführen. Allgemein ist jedoch nach den Resultaten der Untersuchungen von Auwers diese Reaktion nicht; es gibt Ketone, bei denen das Hydrason überhaupt nicht faßbar ist, wobei also die Pyrazolinbildung sofort eintritt, und es gibt andererseits Ketone, deren Hydrazone sich durch Kochen mit Eisessig nicht umlagern lassen. Ähnliche Beobachtungen haben wir auch bei den von uns hergestellten und untersuchten Ketonen gemacht.

Das Anisal-cinnamal-aceton, CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CH.CO.CH:CH.CH:CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, gibt mit Phenylhydrazin direkt das Pyrazolinderivat; das entsprechende Hydrason ließ sich nicht fassen. Diese leichte Pyrazolinbildung findet aber nicht mehr statt, wenn man statt dem Anisalrest einen Benzalrest in das Molekül einführt. Das Benzal-cinnamal-aceton, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CO.CH:CH.CH:CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, gibt ein

<sup>1)</sup> B. 41, 4230 [1908]; 42, 4411 [1909].