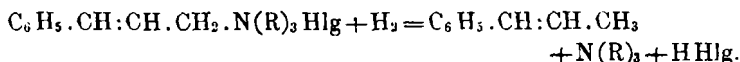


430. Hermann Emde: Über Propenyl-benzol aus Cinnamyl-ammoniumsalzen.

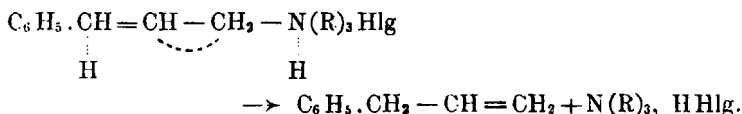
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 7. November 1911.)

Vor zwei Jahren¹⁾ habe ich ein Verfahren zur Darstellung von Propenyl-benzol, $C_6H_5.CH:CH.CH_3$, aus Zimtalkohol angegeben, das in der Spaltung quartärer Cinnamyl-ammoniumsalze durch Reduktion mit Natriumamalgam besteht:



Der Siedepunkt dieses Propenyl-benzols liegt zwischen 167° und 170° und stimmt überein mit dem der meisten sonstwie hergestellten Präparate, jedoch ist zuweilen auch ein höherer Siedepunkt, $174-175^\circ$ bzw. $176-177^\circ$, angegeben worden. Als Verunreinigung, die den Siedepunkt erniedrigt, konnte man für das Propenyl-benzol aus Cinnamyl-ammonium-Verbindungen bis vor kurzem nach der Herstellungsweise höchstens Propyl-benzol, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$, Sdp. 157° , vermuten. Neue Beobachtungen von Dupont und Labaune²⁾, sowie besonders von H. Finkelstein³⁾ lassen jedoch auch einen Gehalt an Allyl-benzol, $C_6H_5.CH_2.CH:CH_2$, Sdp. 155° bzw. $156-157^\circ$, erwarten. Betrachtet man nämlich mit H. Finkelstein die einfache Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung als ungesättigt, also additionsfähig, so könnte man sie in den Cinnamyl-aminen als mit der aliphatischen Kohlenstoff-Doppelbindung des Cinnamyl-Restes konjugiert auffassen, und damit erschiene Addition in 1.4-Stellung als möglich, wenn auch nicht als notwendig:



Zur Prüfung wurden etwa 20 g Propenyl-benzol verwandt, die zusammen mit H. Schellbach⁴⁾ durch Reduktion verschiedener Cinnamyl-ammonium-Verbindungen bereitet worden waren. Durch zweimalige fraktionierte Destillation (bei 754 mm) des über Natriumsulfat getrockneten Kohlenwasserstoffs wurden folgende vier Fraktionen erhalten:

¹⁾ B. 42, 2593 [1909]. ²⁾ C. 1910, II, 734.

³⁾ »Über die ungesättigte Natur einfacher Bindungen«; Vortrag, gehalten auf der 83. Naturforscher-Versammlung, Karlsruhe 1911.

⁴⁾ Ar. 241, 120 [1911].

1. Vorlauf: 2.5 g, Sdp. 165—172°; 2. Hauptfraktion: 8 g, Sdp. 172—173°; 3. Zwischenfraktion: 4 g, Sdp. 173—178°; 4. Nachlauf: 2 g, Sdp. 178—190°.

Als Rückstand verblieb dabei wenig zähflüssiges Öl, das eigenartig roch.

Sämtliche vier Fraktionen hatten ungesättigten Charakter.

Zur Konstitutionsbestimmung wurde die Ozonid-Spaltung nach Harries benutzt. Bei ihr muß Propenyl-benzol in Benzaldehyd und Acetaldehyd, Allyl-benzol in Phenyl-acetaldehyd und Formaldehyd zerfallen, Propyl-benzol dagegen, wenigstens unter milden Bedingungen, unangegriffen bleiben¹⁾. Als Beispiel mag die Aufarbeitung der Hauptfraktion etwas eingehender beschrieben werden:

Die Eisessiglösung (1:5) der Hauptfraktion wurde in zwei Anteilen unter Eiskühlung solange mit etwa 10-prozentigem Ozon behandelt, bis eine Probe nicht mehr augenblicklich Brom-Eisessig entfärbte; dieser Punkt war nach insgesamt sechs Stunden erreicht. Die Ozonidlösung wurde dann solange auf dem Wasserbade zuerst auf 50°, dann auf 100° erwärmt, bis, nach etwa drei Stunden, sich kein Acetaldehyd mehr entwickelte. Dabei wurde ein Teil des Acetaldehyds in Eiswasser aufgefangen und durch die Rimini'sche Probe (intensive Blaufärbung mit Nitroprussidnatrium und Diäthylamin) identifiziert. Die essigsäure Lösung der Spaltstücke wurde in überschüssige wäßrige Sodalösung gegossen und dieser die neutralen Bestandteile mit Äther entzogen. Die aldehydischen Anteile wurden mit Bisulfit fixiert und aus der Bisulfitverbindung regeneriert; Geruch, Siedepunkt (178—179°) und Azin (Schmp. 92°) erwiesen sie als Benzaldehyd. Der nicht-aldehydische Anteil war sehr gering und schien nur aus unverändertem Ausgangsmaterial zu bestehen. Die wäßrige soda-alkalische Lösung wurde schließlich mit Schwefelsäure angesäuert, mit Natriumsulfat gesättigt und mit Äther erschöpft; der Äther nahm daraus neben Essigsäure nur Benzoesäure auf, die u. a. durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (121—122°) charakterisiert wurde.

Sämtliche vier Fraktionen lieferten bei der Ozonidspaltung Benzaldehyd bzw. Benzoesäure, dagegen keinen Phenyl-acetaldehyd und keine Phenyl-essigsäure. Damit ist bewiesen, daß man für das Propenyl-benzol aus Cinnamyl-ammonium-Verbindungen keine Verunreinigung mit Allylbenzol und sehr wahrscheinlich auch keine mit Propyl-benzol zu befürchten hat; ob die über 173° siedenden Anteile, die bei der Ozonid-Spaltung ebenso wie das Propenyl-benzol Benzaldehyd ergeben, durch Polymerisation des Propenyl-benzols sich bilden, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Aus dem Fehlen des Allyl-benzols im Propenyl-benzol aus Cinnamyl-ammonium-Verbindungen darf man vorerst noch nicht den Schluß

¹⁾ Über die Ozonide des Allyl- und Propenyl-benzols und deren Spaltung vergl. E. Riedl von Riedenstein, Dissertation Kiel 1911, S. 13 und 22.

ziehen, daß der Wasserstoff bei der Spaltung der quartären Cinnamylammonium-Verbindungen durch Natriumamalgam nicht in 1.4-Stellung addiert wird. Denn es ist bekannt, daß Allyl-benzol und seine Abkömmlinge durch Alkalilauge leicht und quantitativ zu den entsprechenden Propenyl-Verbindungen umgelagert werden. Zu beweisen bleibt, ob in den Cinnamyl-aminen die Äthylenbindung die bisher angenommene α , β -Stellung zum Benzolkerne einnimmt oder aber die β , γ -Stellung.

**431. J. Houben und Karl M. L. Schultze:
Über Carbithiosäuren. V. Darstellung neuer Carbithiosäure-
ester und von Chlor-carbithiosäure-äthylester:**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. November 1911.)

Seit unserer letzten Mitteilung über einige Ester der Carbithiosäuren hat das Gebiet dieser Körperklasse, deren Vertreter vor einigen Jahren fast völlig unbekannt waren, eine wesentliche Bereicherung erfahren. I. Bloch, F. Höhn und G. Bugge¹⁾ bzw. Höhn und Bloch²⁾ veröffentlichten eine neue Methode zur Darstellung von Carbithiosäuren, die darin besteht, daß man Aldehyde mit Wasserstoffpersulfid kondensiert und das Kondensationsprodukt mit alkoholischem Kali behandelt. Sie bildet zu der von Houben und Pohl³⁾ angegebenen Methode — Addition von Schwefelkohlenstoff an Organomagnesiumhaloide — eine sehr wertvolle Ergänzung, indem sie gestattet, gerade solche Säuren zu gewinnen, die auf dem Wege über die Magnesiumverbindungen nicht oder schwer zugänglich sind. So gewannen Bloch und seine Mitarbeiter außer der bereits von Houben und Pohl beschriebenen Phenyl-carbithiosäure die *o*-Oxyphenyl-carbithio- oder Dithio-salicylsäure und die *p*-Methoxyphenyl-carbithio- oder Dithio-anissäure und geben im übrigen eine Reihe wichtiger Beobachtungen an, die sie an diesen Verbindungen und ihren Abkömmlingen gemacht haben.

Wir haben uns in Anbetracht der Empfindlichkeit der Carbithiosäuren eingehend vor allem mit ihren Estern befaßt und können im Folgenden über eine Anzahl neuer Carbithiosäureester sowohl der

¹⁾ I. Bloch, F. Höhn und G. Bugge, J. pr. [2] 82, 473 [1910].

²⁾ F. Höhn und I. Bloch, J. pr. [2] 82, 486 [1910].

³⁾ J. Houben und H. Pohl, B. 39, 3219 [1906].