

und 10.5 g Triphenyl-chlor-methan bei ca. 1-stdg. gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade. Beim Erkalten erstarrt das Gemisch zu einer festen Masse. Man verreibt mit Wasser, wäscht mit Alkohol nach und kristallisiert aus letzterem Mittel um. Man erhält dabei klare Täfelchen vom Schmp. 161°.

0.1135 g Sbst.: 0.3510 g CO<sub>2</sub>, 0.0693 g H<sub>2</sub>O. — 0.1064 g Sbst.: 3.8 ccm N (18°, 750 mm).  
C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>NO. Ber. C 81.42, H 6.79, N 4.10. Gef. C 84.34, H 6.83, N 4.08.

Das Keton ist gut löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Ather, nicht in Wasser. Mit alkohol. Eisenchlorid zeigt es keine Färbung. Mehrstündiges Erhitzen mit alkohol. oder wäßrigem Kali greift nicht an, ebenso nicht Erwärmen mit Phenyl-hydrazin in alkohol. oder essigsaurer Lösung. Kalte konz. Schwefelsäure oder kochende konz. Salzsäure spalten Triphenyl-carbinol ab.

N-Triphenylmethyl-benzoylacetamin,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.CH:C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>).NH.C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

Man erwärmt 1.6 g Benzoylacetamin mit 2.78 g Triphenyl-chlor-methan und 4 g Pyridin ca. 10 Min. gelinde auf dem Wasserbade. Das Reaktionsgemisch erstarrt beim Erkalten. Nach dem Waschen mit Wasser gewinnt man aus Aceton glänzende Blättchen vom Schmp. 192—193°. Ausbeute ca. 80%.

0.1533 g Sbst.: 0.4844 g CO<sub>2</sub>, 0.0870 g H<sub>2</sub>O. — 0.1908 g Sbst.: 5.7 ccm N (19°, 757 mm).  
C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>NO. Ber. C 86.33, H 6.24, N 3.47. Gef. C 86.00, H 6.35, N 3.43.

Das Keton ist leicht löslich in Chloroform, mäßig in Benzol und Aceton, schwer in Alkohol und Ather, nicht in Wasser. Siedende konz. Salzsäure spaltet unter Bildung von Triphenyl-carbinol. Beim Kochen mit wäßrigem Kali wurden Acetophenon und Triphenyl-carbinol nachgewiesen.

#### 264. H. Pauly, Horst Schmidt und Erich Böhme: Zur Umwandlung von Zimtaldehyd in Zimtalkohol und zur Konstitution des Cubebins.

[Aus d. Privatinstitut von H. Pauly in Würzburg.]  
(Eingegangen am 18. Juni 1924.)

Als ungesättigter Aldehyd gleicht der Zimtaldehyd bekanntlich den ungesättigten Ketonen, insofern seine Kohlenstoff-Doppelbindung mit dem Carbonyl um sich anlagernden Wasserstoff in Wettbewerb tritt. Durch Platin- oder Palladium-Sol übertragener Wasserstoff bevorzugt nach Vavon<sup>1)</sup> und nach Skita<sup>2)</sup> die Kohlenstoff-Bindung; er geht nur in untergeordnetem Maße an das Carbonyl. Biologische Reduktion mit gärender Hefe führt dagegen nach E. Róna<sup>3)</sup> in der Hauptsache zu Zimtalkohol.

Mit rein chemischen Mitteln hat man diesen dem Schritttum gemäß als Hauptprodukt bisher nicht gewinnen können. Barbier und Léser<sup>4)</sup> behaupten, ihn mit 20% Ausbeute bei der Einwirkung von Eisen und Essigsäure auf das Diacetat des Zimtaldehyds erhalten zu haben; ihre Angabe ist in die Lehrbücher übergegangen. Es muß aber Befremden erregen, daß es möglich sei, gerade dann den Zimtaldehyd an seinem Carbonyl zu reduzieren, wenn man dieses geschützt hat. Man sollte so eher eine Reduktion der Kohlenstoff-Doppelbindung erwarten. Wir hielten es deswegen

<sup>1)</sup> C. r. 154, 369 [1912]; vergl. auch D. R. P. 295 507 (C. 1917, I 291).

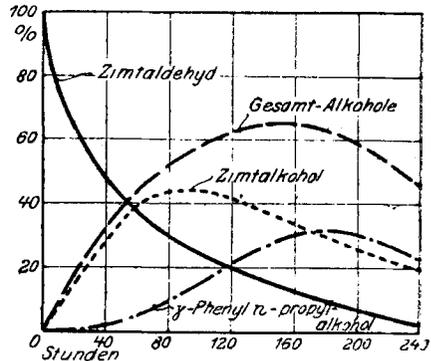
<sup>2)</sup> B. 48, 1685 [1915]. <sup>3)</sup> Bio. Z. 67, 437 [1915]. <sup>4)</sup> Bl. [3] 33, 858 [1905].

für nötig, die Angaben der Genannten nachzuprüfen. Dabei stellten wir fest, daß erstens das Diacetat unter den angeführten Versuchsbedingungen so rasch verseift wird, daß Zimtaldehyd selbst zur Reaktion kommt und zweitens, daß das wirksame Agens weniger Eisen und Essigsäure als Ferroacetat ist.

Damit erhält die Methode von Barbier und Léser eine neue Deutung und die Versuchsanordnung eine andre Form. Denn wenn man zu dem zu reduzierenden Körper metallisches Eisen und Essigsäure gibt, so findet möglicherweise zu Anfang, wo Wasserstoff an sich auflösendem Metall entbunden wird, eine andersartige Reduktionswirkung statt, als später, wenn sich eine große Menge Ferrosalz gebildet hat. Es mag dies der Grund sein, daß Lieben und Zeisel<sup>5)</sup> bei der Behandlung von aliphatischen Acroleinen mit Eisen und Essigsäure drei Reduktionsprodukte nebeneinander beobachteten, nämlich den entsprechenden gesättigten Aldehyd, den ungesättigten Alkohol und endlich den gesättigten Alkohol. Ersterer trat bei unseren Versuchsanordnungen nicht nachweisbar auf; vielmehr zeigte sich, daß Ferroacetat in essigsaurer Lösung primär die Aldehyd-Gruppe und erst sekundär die Doppelbindung reduziert. Will man also ersteren haben, so muß man den Prozeß, der naturgemäß nicht quantitativ verlaufen kann, rechtzeitig abbrechen und nur sehen, daß dies im Augenblicke der höchsten Ausbeute und relativ größten Einheitlichkeit des Reduktionskörpers geschieht.

Über den Reduktionsverlauf gibt nebenstehendes Diagramm, das in der Art gewonnen wurde, daß man in bekannter Weise<sup>6)</sup> den in dem Destillationsgemisch befindlichen Zimtalkohol durch Kochen mit wasserfreier Ameisensäure zerstörte und so seine Menge bestimmte, ein deutliches Bild.

Dem Diagramm lagen folgende Versuchsbedingungen zugrunde: Eine Mischung von  $\frac{1}{4}$  Mol Zimtaldehyd mit einer Lösung von  $1\frac{1}{4}$  Mol Schmiedeeisen-Feile in 4 Mol mit Wasser auf 60% verdünntem Eisessig wurde mit ein wenig Eisenfeile versetzt und unter Abschluß von Luft die betreffende Anzahl Stunden auf 80–95° steigend erhitzt. Die entstandene braune, dickbreiige Flüssigkeit wurde darauf durch Hinzufügen von  $2\frac{1}{2}$  Mol calcinierter Soda teilweise neutralisiert bzw. das Eisen niedergeschlagen. Letzteres wurde scharf abgesaugt und mit Essigester ausgezogen. Der Auszug wurde mit dem Filtrat vereinigt. Die gesamte Lösung engte man auf  $\frac{1}{4}$  ihres Umfangs ein und schüttelte sie mit Bisulfittlösung gründlich aus, worauf sie mit 5-proz. alkohol. Natronlauge zwecks Zerlegung der bei der Reduktion entstandenen Ester  $\frac{1}{4}$  Stde. gekocht wurde. Nachdem die Alkohole von neuem mit Essigester aufgenommen worden waren, und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat das Lösungsmittel verjagt war, wurde der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Die bei 149.5–150.5° (bei 25 mm) übergelende Fraktion erstarrte in der Vorlage, wenn die Verunreinigung durch  $\gamma$ -Phenyl-*n*-propylalkohol nicht zu groß war, zu nach dem Abpressen bei 31.5° schmelzenden Krystallen (Schmp. der reinen Substanz: 33°). Das Diphenyl-



erhitzt. Die entstandene braune, dickbreiige Flüssigkeit wurde darauf durch Hinzufügen von  $2\frac{1}{2}$  Mol calcinierter Soda teilweise neutralisiert bzw. das Eisen niedergeschlagen. Letzteres wurde scharf abgesaugt und mit Essigester ausgezogen. Der Auszug wurde mit dem Filtrat vereinigt. Die gesamte Lösung engte man auf  $\frac{1}{4}$  ihres Umfangs ein und schüttelte sie mit Bisulfittlösung gründlich aus, worauf sie mit 5-proz. alkohol. Natronlauge zwecks Zerlegung der bei der Reduktion entstandenen Ester  $\frac{1}{4}$  Stde. gekocht wurde. Nachdem die Alkohole von neuem mit Essigester aufgenommen worden waren, und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat das Lösungsmittel verjagt war, wurde der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Die bei 149.5–150.5° (bei 25 mm) übergelende Fraktion erstarrte in der Vorlage, wenn die Verunreinigung durch  $\gamma$ -Phenyl-*n*-propylalkohol nicht zu groß war, zu nach dem Abpressen bei 31.5° schmelzenden Krystallen (Schmp. der reinen Substanz: 33°). Das Diphenyl-

<sup>5)</sup> M. 1, 825 [1880].

<sup>6)</sup> C. 1901, I 69.

urethan, dargestellt nach den »Berichten von Schimmel«, April 1910, schmolz bei 98°. Die Refraktionsbestimmung (gef.  $n_{20}^D = 1,5744$ ) zeigte, daß reiner Zimtalkohol vorlag.

An Stelle der Extraktion mit Essigester wurde auch mit gleichem Erfolge die Wasserdampf-Destillation angewandt; die Ausbeuten waren die gleichen.

Das noch nicht beschriebene Phenylurethan des Zimtalkohols, durch kurzes Aufkochen mit Phenylisocyanat gewonnen, schmilzt bei 91–91,5°.

0.1297 g Sbst.: 0.3604 g CO<sub>2</sub>, 0.0685 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 75.86, H 5.97. Gef. C 75.81, H 5.91.

Als Nebenprodukt der Reduktion tritt ein (bei 2 mm) bei 130–136° siedendes zähes Öl auf, das die gleiche Zusammensetzung wie das kürzlich von v. Braun und Kochendörfer<sup>7)</sup> bei der katalytischen Reduktion des Zimtaldehyds mit Nickel erhaltene  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ ,  $\zeta$ -diphenyl-hexan besitzt.

0.1511 g Sbst.: 0.1708 g CO<sub>2</sub>, 0.1172 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 85.04, H 8.66. Gef. C 85.00, H 8.63.

Ob es mit diesem wesensgleich ist, haben wir nicht untersucht.

Daneben bilden sich ferner mit der Versuchsdauer steigende Mengen undestillierbarer Harze, die die Gesamtausbeute vermindern.

An Stelle des Acetats kann man zur Reduktion auch andere Salze des zweiwertigen Eisens verwenden, doch bietet dies keine Vorteile. Merkwürdig ist, daß die Reduktionswirkung von Ferroacetat bei lange fortgeführter Reaktion stark genug ist, um auch Zimtsäure, ihre Ester und ihr Amid bis zu einem gewissen Grade zu reduzieren. Es wurde Zimtaldehyd nachgewiesen und Zimtalkohol am Geruch erkannt.

Gleich dem Zimtaldehyd kann man auch das von Ladenburg und Scholtz<sup>8)</sup> beschriebene, durch Kondensation von Piperonal mit Acetaldehyd entstehende Piperonyl-acrolein mit Ferroacetat zu seinem Allylalkohol  $H_2C < O_2 > C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2(OH)$  reduzieren.

Es wurde verfahren wie oben, mit dem Unterschiede, daß die Einwirkung länger (200 Stdn.) dauerte. Die Aufarbeitung geschah in der Weise, daß das Reduktionsprodukt mit Benzol ausgezogen und der nach Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibende dicke Firnis der Hochvakuum-Destillation unterworfen wurde. Es ging bei 2,5 mm Druck und ca. 170° eine in langen Nadeln erstarrende Substanz über, die nach dem Umlösen aus heißem Petroläther bei 123° schmolz. Sie ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser, unbeständig gegen Permanganat und verharzt gleich dem Zimtalkohol beim Kochen mit starker Ameisensäure.

0.1444 g Sbst.: 0.3578 g CO<sub>2</sub>, 0.0702 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67.51, H 5.64. Gef. C 67.60, H 5.44.

Die Formel eines  $\gamma$ -Piperonyl-allylalkohols hat man bekanntlich bis vor kurzem dem Cubebin, dem wirksamen Prinzip der Cubeben, zuerteilt. Sie ist von E. Mameli<sup>9)</sup> angefochten und durch eine kompliziertere ersetzt worden. Es bot sich uns also Gelegenheit, die Richtigkeit der Auffassung des italienischen Forschers wenigstens nach der negativen Seite hin nachzuprüfen. Wir haben uns zu dem Ende Cubebin aus Cubeben, die wir der Freundlichkeit des Hrn. Prof. Flury, hier, verdanken, hergestellt, und die völlige Verschiedenheit unseres synthetischen Körpers von dem natürlichen nachgewiesen. Auch konnten wir eine andere Verbindung von den Eigenschaften der unsrigen in den Cubeben nicht auffinden. Es sei aber betont, daß es sich bei den Cubeben um eine wenigstens zehn Jahre alte Droge handelte.

<sup>7)</sup> B. 56, 2172 [1923]. <sup>8)</sup> B. 27, 2958 [1894].

<sup>9)</sup> C. 1922, I 1022.

Im Anschluß hieran sei noch mitgeteilt, daß Zimtaldehyd auch mittels der Reaktion von Cannizzaro in einer Ausbeute von höchstens 10% der Theorie der Disproportionierung zu Zimtalkohol und Zimtsäure unterworfen werden kann, wenn man die Einwirkung des Alkalis unter Ausschluß von Wasser und unter Benzol oder Toluol sich vollziehen läßt, nämlich sorgfältig durch Schmelzen von Wasser befreites, staubfein gepulvertes Ätzkali in eine benzolische Lösung von Zimtaldehyd einträgt und mehrere Stunden schüttelt. Es findet starke Erwärmung statt, die man durch Kühlen mäßigt, so daß die Temperatur 40—50° nicht überschreitet. Der größte Teil des Aldehyds verharzt hierbei. Der entstandene Zimtalkohol wurde durch Wasserdampf übergetrieben und durch Überführung in sein Diphenylurethan (s. o.) gekennzeichnet (ber. N. 4, 26, gef. N. 4, 3). Daneben wurde die entsprechende Menge Zimtsäure nachgewiesen.

### 265. Günter Scheibe, Fritz May und Helmuth Fischer: Versuche zur Identifizierung von Absorptionsbanden durch quantitative Messungen an Molekülverbindungen (I).

[Aus d. Institut für Angew. Chemie, Erlangen.]

(Eingegangen am 17. Juni 1921.)

Die Zuordnung von Banden eines komplizierten Absorptionsspektrums zu bestimmten Bindungen oder Gruppen ist meist nur durch Vergleiche in homologen Reihen möglich. Doch sind auch hier die Änderungen im Spektrum die durch geringfügige chemische Änderungen hervorgebracht werden, häufig so durchgreifend, daß diese Methode versagt. Die große Mannigfaltigkeit der Molekülverbindungen, zu denen auch die Solvate zu rechnen sind, erlaubt oft die Änderungen in kleinen Stufen mit größerer Sicherheit zu verfolgen. Da die gelösten Molekülverbindungen meist teilweise in ihre Komponenten zerfallen, so ist zur Entwirrung des Gemisches die quantitative Messung der Spektren nötig. Ferner soll die Methode nicht zu zeitraubend und über ein möglichst großes Wellenlängenintervall zu erstrecken sein.

Begnügt man sich mit einer Genauigkeit von ca. 2%, so ist hierzu eine photographische Methode am besten geeignet. Im folgenden ist eine Methode beschrieben, deren Bereich von 200—1000 m $\mu$  liegt, und deren wir uns seit einem Jahre bedienen. Den im folgenden beschriebenen Beispielen soll in Bälde ein ausführlicheres Material folgen, bei dem die chemischen Gesichtspunkte eingehender erörtert werden sollen.

Aus dem bereits vorliegenden großen Material von Absorptionsspektren organischer Verbindungen ist leider nur wenig verwertbar, da die meist angewandte Hartley-Balysche Methode die von verschiedenen Forschern gewonnenen Resultate wegen ihrer Fehlerquellen nicht zu vergleichen erlaubt.

#### Quantitative Meßmethode.

Da die Methoden von K. Schäfer<sup>1)</sup> und V. Henri<sup>2)</sup> in ihrer Genauigkeit sehr von der Konstanz der verwendeten Funkenstrecken abhängig sind und im Laboratorium der Eisenbogen bequemer anzuwenden ist, wurde das Licht eines Bogens in zwei Teile geteilt und nach dem Durchgang durch die Substanz bzw. durch einen rotierenden

<sup>1)</sup> Z. Ang. 33, 25 [1920].

<sup>2)</sup> Phys. Ztschr. 14, 151 [1913].