

umkrystallisiert. An den Enden abgeschrägte Prismen. Schmp. 192⁰. Misch-Schmp. mit 2.6-Dichlor-zimtsäure (Schmp. 192⁰) 150—155⁰.

4.682, 5.330 mg Sbst.: 4.839, 5.530 mg CO₂, 0.836, 0.993 mg H₂O.

C₉H₆O₂Cl₂Br₂. Ber. C 28.65, H 1.59. Gef. C 28.19, 28.30, H 2.00, 2.08.

m-Chlor-zimtsäure-dibromid.

Die *m*-Chlor-zimtsäure wurde analog wie die *o*-Verbindung erhalten. Zu einer Lösung von 0.5 g *m*-Chlor-zimtsäure in 75 ccm Chloroform gibt man 0.5 g Brom. Nach 3 Stdn. ist Entfärbung eingetreten. Man dampft das Chloroform ab und krystallisiert den Rückstand aus Chloroform um. Quadern. Schmp. 183⁰.

4.505 mg Sbst.: 5.204 mg CO₂, 0.925 mg H₂O¹¹⁾.

C₉H₆O₂ClBr₂. Ber. C 31.53, H 2.04. Gef. C 31.50, H 2.35.

p-Chlor-zimtsäure-dibromid.

Die Darstellung der *p*-Chlor-zimtsäure erfolgte analog der *o*-Verbindung, die ihres Dibromids analog dem *m*-Chlor-zimtsäure-dibromid. Die Entfärbung der Lösung ist schon nach 2 Stdn. beendet. Aus Chloroform erhält man gut ausgebildete Nadeln. Schmp. 191⁰.

4.450 mg Sbst.: 5.153 mg CO₂, 0.910 mg H₂O¹¹⁾.

C₉H₆O₂ClBr₂. Ber. C 31.53, H 2.04. Gef. C 31.58, H 2.29.

439. Harry Willstaedt: Über substituierte Phenyl-styryl-carbinole.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1931.)

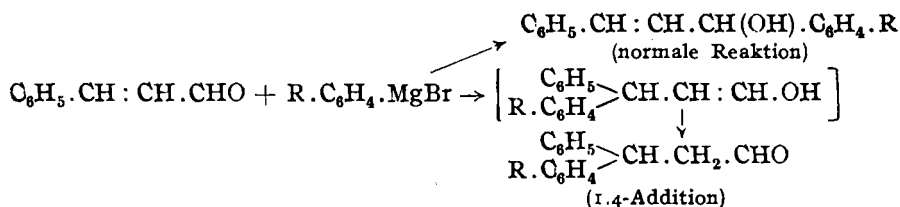
H. Burton¹⁾ hat bei der Einwirkung von *p*-Anisyl-magnesiumbromid auf Zimtaldehyd nur ein öliges Produkt erhalten. Ebenso haben früher Burton und Ingold²⁾ aus *p*-Chlorphenyl-magnesiumbromid und Zimtaldehyd keine feste Verbindung gewinnen können. Die Autoren führen ihre Ergebnisse auf die Beweglichkeit der Gruppe X im System R.CH(X).CH:CH.R' zurück, die eine Isomerisierung zu R.CH:CH.CH(X).R' veranlaßt, so daß nur Gemische von Isomeren entstehen.

Bei Versuchen zur Darstellung substituierter Allene habe ich die Einwirkung von substituierten Organomagnesiumverbindungen auf Zimtaldehyd ebenfalls untersucht, und zwar habe ich mit *p*-Anisyl- und *p*-Bromphenyl-magnesiumbromid gearbeitet. Bei der Aufarbeitung der Grignard-Ansätze ohne besondere Vorsichtsmaßregeln erhielt ich ebenfalls nur ölige, ohne Zersetzung nicht destillierbare Substanzen. Verfährt man aber in der im experimentellen Teil angegebenen, schonenden Weise, so gelingt es, neben öliker Substanz auch eine gewisse Menge an gut krystallisierenden Verbindungen zu fassen. Die Analysen stimmen auf die erwarteten Carbinole. Vom Anisyl-styryl-carbinol wurde zur Charakterisierung der *p*-Nitro-benzoessäure-ester dargestellt. Mit konz. Schwefelsäure geben die Carbinole halochrome Färbungen. Aus den bei der Auf-

¹⁾ Proceed. Leeds philos. literary Soc. 2, 61 [1930]; C. 1930, II 3020.

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 904.

arbeitung der Grignard-Ansätze erhaltenen öligen Anteilen gelang es nicht, eine charakterisierte Verbindung abzuscheiden. In ihnen liegen Gemische vor, wie sie auch Ingold und Burton^{1), 2)} erhalten haben. Es wurde auch daran gedacht, ob nicht neben der von diesen Autoren angenommenen Isomerisierung der Carbinole (vergl. oben) die Ursache für das Entstehen von Gemischen darin liegt, daß außer der normalen Umsetzung des Grignard-Reagens mit der Aldehydgruppe eine Addition in 1.4-Stellung an den Zimtaldehyd erfolgt, die zu gesättigten Aldehyden führen sollte:



Versuche zur Isolierung eines Aldehyds aus dem Reaktionsgemisch verliefen aber durchaus erfolglos. Die erhaltenen Carbinole addieren Brom. Das Dibromid des Anisyl-styryl-carbinols wurde dargestellt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchte ich auch an dieser Stelle für die mir gewährte Unterstützung meinen ergebenen Dank aussprechen.

Beschreibung der Versuche.

p-Anisyl-magnesiumbromid und Zimtaldehyd.

Die Grignard-Lösung wurde aus 3 g Magnesium, 23 g Brom-anisol und 100 ccm Äther in üblicher Weise hergestellt. Die Anwendung von nach Baeyer³⁾ aktiviertem Magnesium ist zur Grignardierung des *p*-Brom-anisols nicht unbedingt erforderlich, doch ist sie zu empfehlen, da die Reaktion mit aktiviertem Magnesium erheblich glatter und gleichmäßiger erfolgt. Nach beendetem Zusatz des Brom-anisols kocht man noch $\frac{1}{2}$ Stde., kühlt ab und tropft eine Lösung von 14 g frisch destilliertem Zimtaldehyd in Äther unter Kühlung mit Wasser zu. Nach dem Stehen über Nacht wird die ätherische Flüssigkeit von dem am Boden sitzenden dicken Öl abdekantiert. Man gibt zu dem im Kolben verbliebenen Öl frischen Äther und zersetzt mit Eis und Salmiak. Der Äther wird dann getrocknet und abgedampft. Der Rückstand krystallisiert beim Anreiben mit etwas Methanol sofort. Man läßt 1 Stde. in Eis stehen, saugt dann scharf ab und wäscht mit eiskaltem Methanol. Umkrystallisieren aus Methanol liefert ganz leicht gelbliche, platte Nadeln vom Schmp. 106–107°. Die Ausbeute beträgt etwa 4 g = 16% d. Th. In konz. Schwefelsäure lösen sich die Krystalle mit gelb-roter Farbe, die fast sofort in ein gelbstichiges Grün übergeht. Beim Erhitzen Farbumschlag nach Rot.

3.970, 3.976 mg Stbst.: 11.600, 11.660 mg CO₂, 2.272, 2.282 mg H₂O⁴⁾. — 2.560 mg Stbst.: 2.601 mg AgJ⁴⁾. — 10.2 mg Stbst. in 102.1 mg Campher: Δ = 16.7°.

C₁₈H₁₈O₂. Ber. C 80.00, H 6.66, OCH₃ 12.92, M 240.

Gef. „ 79.69, 79.98, „ 6.40, 6.42, „ 13.42, „ 239.

³⁾ B. 38, 2759 [1905]. ⁴⁾ Mikro-analyse des Laboratoriums Dr. M. Engel, Berlin.

p-Nitro-benzoat: Man erhitzt 0.5 g des Carbinols, 0.5 g *p*-Nitro-benzoylchlorid und 10 ccm Pyridin 15 Stdn. auf dem Wasserbade. Dann wird in Wasser gegossen. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und aus Methanol umkrystallisiert. Schmp. 105°.

7.666 mg Sbst.: 0.2479 ccm N (24°, 759 mm Hg)⁴).

C₂₃H₁₉O₅N. Ber. N 3.60. Gef. N 3.71.

Dibromid: Man löst 1 g Carbinol in möglichst wenig Schwefelkohlenstoff und versetzt langsam mit 4 ccm einer Lösung von 1 ccm Brom in 5 ccm Schwefelkohlenstoff. Am nächsten Tage entfernt man einen kleinen Überschuß von Brom durch Schütteln mit Natriumthiosulfat-Lösung. Nach kurzem Stehen fällt dann das Bromid aus. Nach dem Absaugen und Trocknen wird aus Benzin (Sdp. 90–100°) umkrystallisiert. Seidige, lange Nadeln. Schmp. 164°.

3.600 mg Sbst.: 3.810 mg AgBr⁴).

C₁₆H₁₄O₃Br₂. Ber. Br 40.00. Gef. Br 39.97.

p-Bromphenyl-magnesiumbromid und Zimtaldehyd.

Die Grignard-Lösung wird aus 3.5 g Magnesium, 30 g *p*-Dibrombenzol und Äther nach den Angaben von Quelet⁵) hergestellt. Man kühlt mit Wasser und läßt eine Lösung von 14 g frisch destilliertem Zimtaldehyd im gleichen Volumen Äther zutropfen. (Die Anwendung größerer Mengen als der angegebenen ist nicht zu empfehlen, da sich dann das krystallisierte Carbinol manchmal schwierig oder auch gar nicht herausarbeiten läßt.) Es erfolgt eine ziemlich lebhaftere Reaktion. Nach dem Stehen über Nacht gießt man die ätherische Flüssigkeit von dem am Boden sitzenden dicken Öl ab (Lösung A). Zu dem Öl gibt man frischen Äther und zersetzt mit Eis und Salmiak. Der Äther hinterläßt nach dem Trocknen und Abdampfen ein Öl, das nach 2–3 Tagen (bei Animpfen schneller) krystallisiert. Man saugt scharf ab und wäscht mit wenig eiskaltem Methanol. Umkrystallisieren aus Alkohol oder Methanol: Schmp. 100°. Mit konz. Schwefelsäure intensiv gelbe Farbreaktion.

3.108 mg Sbst.: 7.082 mg CO₂, 1.287 mg H₂O⁴). — 1.206 mg Sbst.: 0.794 mg AgBr. C₁₆H₁₃OBr. Ber. C 62.28, H 4.49, Br 27.68. Gef. C 62.15, H 4.63, Br 28.02.

Die Lösung A liefert bei der Aufarbeitung nur ein Öl, das auch nach monatelangem Stehen keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Versucht man, es im Vakuum zu destillieren, so gehen zunächst etwas Brombenzol und *p*-Dibrombenzol über. Dann erfolgt bei etwa 180° Zersetzung (starke Gasentwicklung), und schließlich geht beim Sdp.₂₄ 222° in geringer Menge ein braunes, klares Öl über, dessen nähere Untersuchung noch aussteht.

⁵) Bull. Soc. chim. France [4] 41, 933 [1927].