

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Über die Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf α, β -ungesättigte Carbonylverbindungen¹⁾

Von Hans Meerwein, Eberhard Büchner²⁾ und
Konrad van Emster

(Eingegangen am 24. März 1939)

Der Kupplungsvorgang aromatischer Diazoverbindungen beruht nach den Untersuchungen von K. H. Meyer³⁾ auf einer primären Anlagerung der Diazoverbindung an die durch geeignete Substituenten aktivierte aromatische Doppelbindung. Diese Auffassung konnte durch den Nachweis gestützt werden, daß auch ungesättigte aliphatische Substanzen mit aktiven Doppelbindungen, wie die Enoläther, die Dialkylvinylamine sowie die Diolefine mit einem konjugierten System von Doppelbindungen mit Diazoverbindungen unter Bildung von Azofarbstoffen reagieren.⁴⁾

Auffallenderweise scheint die Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf α, β -ungesättigte Carbonylverbindungen, deren besonders große Neigung zu den verschiedensten Additionsreaktionen seit langem bekannt ist, von einer einzigen, noch zu erörternden Ausnahme abgesehen, bisher nicht untersucht worden zu sein⁵⁾, obwohl man gerade bei

¹⁾ Herrn Prof. Darapsky zum 65. Geburtstag gewidmet.

²⁾ Dissertation Marburg 1937.

³⁾ K. H. Meyer u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **398**, 74 (1913); Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1745 (1914); **52**, 1468 (1919); **54**, 2274 (1921).

⁴⁾ Vgl. Dilthey, J. prakt. Chem. **142**, 184 (1935).

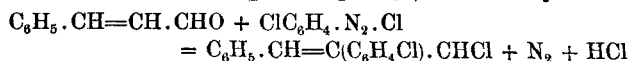
⁵⁾ Nach Quilico (C. **1931** I, 1276) werden Zimtsäure, p-Methoxyzimtsäure, Piperinsäure und deren Ester von aromatischen Diazoverbindungen nicht angegriffen.

diesen Verbindungen das Eintreten einer Reaktion unter primärer Anlagerung der Diazoverbindung an die Doppelbindung erwarten durfte.

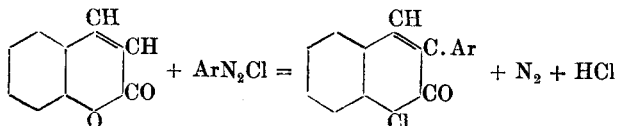
In der Tat fanden wir, daß sämtliche α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen, d. h. also die α,β -ungesättigten Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren, sowie ihre Derivate unter geeigneten Bedingungen mit aromatischen Diazoverbindungen, insbesondere mit den Diazonium-haloiden reagieren¹⁾.

Hierbei entstehen jedoch keine Azoverbindungen, vielmehr wird im Laufe der Reaktion der Diazostickstoff quantitativ abgespalten und es wird in der Mehrzahl der untersuchten Fälle das am α -Kohlenstoffatom befindliche Wasserstoffatom durch die der angewandten Diazoverbindung zugrunde liegende Arylgruppe ersetzt.

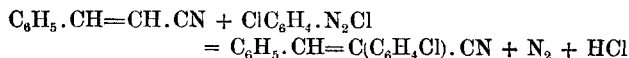
So entsteht aus Zimtaldehyd mit p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid der α -(p-Chlorphenyl)-zimtaldehyd



Cumarin liefert mit den verschiedensten Diazoverbindungen α -Arylcumarine



Auch Zimtsäurenitril reagiert mit p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid glatt unter Bildung des α -(p-Chlorphenyl)-zimtsäurenitrils



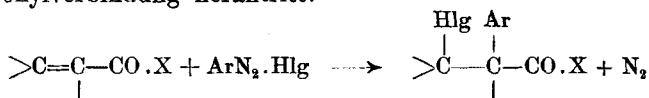
Einen Spezialfall dieser allgemeinen Reaktion stellt die im DRP. 508395 beschriebene, später von Kvalnes²⁾ eingehend untersuchte Arylierung von Chinonen mit Hilfe aromatischer Diazoverbindungen dar. Die Reaktion wurde neuerdings von Neunhoeffer³⁾ auch auf Oxychinone, speziell auf das β -Oxy- α -naphthochinon übertragen.

¹⁾ Deutsche Patentanm. Sch. 108001 IV c/12 o, vom 17. 9. 35.

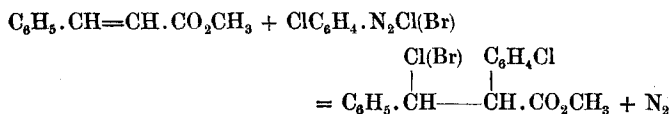
²⁾ Kvalnes, J. Amer. chem. Soc. 56, 2478 (1934); vgl. auch Wieland, Liebigs Ann. Chem. 514, 145 (1934).

³⁾ Neunhoeffer, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2703 (1938).

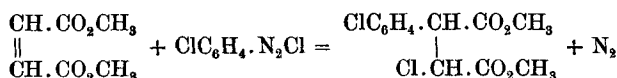
In anderen Fällen erhält man neben den α -arylierten Carbonylverbindungen oder an ihrer Stelle die Anlagerungsprodukte der bei dem Zerfall der Diazohaloide auftretenden Reste: Ar und Halogen, an die Kohlenstoffdoppelbindung, wobei das Halogen an das β -Kohlenstoffatom, die Arylgruppe an das α -Kohlenstoffatom der α,β -ungesättigten Carbonylverbindung herantritt:



So erhält man bei der Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid bzw. -bromid auf Zimtsäuremethylester den 1-(p-Chlorphenyl)- β -chlor- bzw. - β -bromhydrozimtsäuremethylester

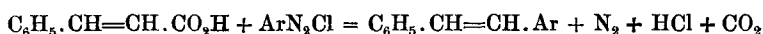


Malein- und Fumarsäure-ester liefern mit p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid die beiden stereoisomeren Formen des α -(p-Chlorphenyl)- β -chlorbernsteinsäureesters



Da die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus diesen Additionsprodukten keine Schwierigkeiten bereitet, stellt die Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen eine allgemeine Methode dar, um das der Carbonylgruppe benachbarte α -Wasserstoffatom dieser Verbindungen durch beliebig substituierte Arylgruppen zu ersetzen.

Ein etwas abweichendes Verhalten zeigt die Zimtsäure, insofern als im Verlaufe der Reaktion außer Stickstoff und Halogenwasserstoff auch die Carboxylgruppe zum größten Teil als CO_2 abgespalten wird, so daß man an Stelle der α -arylierten Zimtsäuren als Hauptprodukte Stilbene erhält

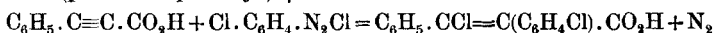


Die nebenher entstehenden α -arylierten Zimtsäuren konnten nur bei Verwendung von p-Chlor- und p-Nitrobenzoldiazonium-

chlorid in reinem Zustande isoliert werden. In den übrigen Fällen war ihre Menge so gering, daß eine Abtrennung von unveränderter Zimtsäure nicht gelang.

Auch bei anderen α, β -ungesättigten Säuren, so bei der Crotonsäure, haben wir, wenn auch in geringerem Umfange, eine Abspaltung der Carboxylgruppe im Verlaufe der Reaktion beobachtet.

Die Acetylenbindung verhält sich gegenüber Diazoverbindungen ähnlich wie die Kohlenstoffdoppelbindung. So erhielten wir aus Phenylpropionsäure und p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid, allerdings nur in einer Ausbeute von 7,8% die α -(p-Chlorphenyl)- β -chlor-zimtsäure



Schließlich haben wir in einigen Vorversuchen festgestellt, daß auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit reaktionsfähigen Doppelbindungen, wie z. B. das Butadien, in ähnlicher Weise wie die α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen mit aromatischen Diazoverbindungen reagieren.

Die Umsetzung der Diazoverbindungen mit den ungesättigten Carbonylverbindungen erfolgt in schwach mineral-saurer, essig-saurer oder chloressigsaurer Lösung unter Zusatz von Natriumacetat, Pyridinacetat oder den Alkalisalzen anderer schwacher Säuren, z. B. der zu arylierenden Carbonsäuren. Zur besseren Durchmischung wird die Diazoniumsalzlösung mit dem gleichen Volumen Aceton versetzt. Es scheint, daß dem Aceton außer seiner lösenden Eigenschaft noch eine spezifische, die Reaktion begünstigende Wirkung zukommt, die nach unseren letzten, allerdings nur am Beispiel des Cumarins durchgeführten Versuchen, noch vom Pyridin und Acetonitril übertroffen wird. Andere mit Wasser mischbare Lösungsmittel, wie Alkohol und Dioxan, erwiesen sich als unbrauchbar. Ein Zusatz von Cuprisalzen begünstigt den Ablauf der Reaktion außerordentlich. Cuprosalze besitzen anscheinend keine oder doch nur eine erheblich geringere katalytische Wirksamkeit. Die Reaktion verläuft je nach den angewandten Komponenten und der Acidität der Lösung zwischen $+5$ und $+40^\circ$ unter meist quantitativer Abspaltung des Stickstoffs. Nur in einzelnen Fällen entsteht in geringer Menge die der Diazoverbindung entsprechende Azoverbindung.

Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen nur mit den Diazonium-chloriden und -bromiden. Die Sulfate und Nitrate reagieren entweder überhaupt nicht, oder ergeben doch erheblich schlechtere Ausbeuten und unreinere Produkte.

Die Ausbeuten an Anlagerungs- bzw. Arylierungsprodukten können nur in verhältnismäßig wenigen Fällen befriedigen. So liefert das Zimtsäurenitril mit p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid das α -(p-Chlorphenyl)-zimtsäurenitril in einer Ausbeute von 76,5%. Die p-Chlorphenylfumarsäure bzw. das p-Chlorphenylmaleinsäureanhydrid entstehen aus p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid und Fumarsäure- bzw. Maleinsäure-ester in einer Ausbeute von 70 bzw. 47% d. Th. Demgegenüber beträgt die Ausbeute an primärem Anlagerungsprodukt bei der Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazonium-chlorid und -bromid auf Zimtsäuremethylester nur 30 bzw. 26,3%. Crotonsäure und p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid ergeben sogar nur 6,8% an α,β -Nitrophenyl-crotonsäure.

Im übrigen hängt die Ausbeute sehr stark von der Natur der Diazoverbindung ab. In der nachstehenden Tabelle sind die Ausbeuten an im Phenylkern substituierten 3-Phenylcumarinen zusammengestellt, die wir bei der Einwirkung verschiedener Diazoniumchloride auf Cumarin erhalten haben.

Diazonium- chlorid aus	Cumarin	Ausbeute	
		ber. auf angew. Cumarin	ber. auf umges. Cumarin
Anilin	3-Phenylcumarin	25,9	60,5
p-Chloranilin	3,p-Chlorphenylcumarin	45,7	78
p-Nitranilin	3,p-Nitrophenylcumarin	49,9	—
o-Nitranilin	3,o-Nitrophenylcumarin	11	—
p-Anisidin	3,p-Methoxy-phenylcumarin	35,3	66
p-Aminoacet- anilid	3,p-Acetamino-phenylcumarin	27,8	—
p-Aminobenzoe- säure	3-Phenylcumarin-p-carbonsäure	52	81,6
Sulfanilsäure	3-Phenylcumarin-p-sulfonsäure Natrium	43	58,3
β -Naphthylamin	3, β -Naphthylcumarin	17,6	29,5

Schließlich haben wir auch das Umbelliferon (7-Oxy-cumarin) mit p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid zum 3,p-Chlorphenylumbelliferon umgesetzt (Ausbeute 48%).

Aus den gegebenen Beispielen kann man entnehmen, daß sogenannte negative Substituenten, wie Cl, NO₂, CO₂H und SO₃Na in p-Stellung zur Diazoniumgruppe die Ausbeuten günstig beeinflussen. Substituenten in o-Stellung wirken, wie aus einem Vergleich der mit o- bzw. p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid erzielten Ausbeuten hervorgeht, jedenfalls infolge einer sterischen Behinderung, ungünstig.

Auch die Zimtsäure haben wir mit einer größeren Anzahl von Diazoniumchloriden umgesetzt. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die hierbei erzielten Ausbeuten an substituierten Stilbenen.

Diazoniumchlorid aus	Stilben	Ausbeute	
		ber. auf d. angew. Zimtsäure	ber. auf d. umges. Zimtsäure
Anilin	C ₆ H ₅ CH:CHC ₆ H ₅	25	36,5
p-Toluidin	C ₆ H ₄ CH:CHC ₆ H ₄ [4]CH ₃	31,8	48,8
p-Chloranilin	C ₆ H ₄ CH:CHC ₆ H ₄ [4]Cl	53,5	68,8
o,p-Dichloranilin	C ₆ H ₃ CH:CHC ₆ H ₃ [2,4]Cl ₂	32,5	34,4
p-Nitranilin	C ₆ H ₄ CH:CHC ₆ H ₄ [4]NO ₂	48	58,4
o-Nitranilin	C ₆ H ₃ CH:CHC ₆ H ₃ [2]NO ₂	32	43,9
p-Anisidin	C ₆ H ₄ CH:CHC ₆ H ₄ [4]OCH ₃	49,2	—
Sulfanilsäure	C ₆ H ₄ CH:CHC ₆ H ₄ [4]SO ₃ Na	42,4	77,5

Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die tatsächlich isolierten Mengen an reinen Stilbenen; die wirklich entstehenden Stilbenmengen dürften in den meisten Fällen wesentlich größer sein, da es nicht immer leicht war, die Stilbene von den nebenher entstehenden Produkten zu trennen. Immerhin läßt sich aus den angegebenen Ausbeuten auch an diesen Beispielen die günstigste Wirkung einer negativen Substitution in p-Stellung und die sterische Behinderung durch o-Substituenten (vgl. die Versuche mit o-Nitro- und o,p-Dichlorbenzol-diazoniumchlorid) entnehmen. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Kvalnes¹⁾ bei der Arylierung des Chinons mit aromatischen Diazoverbindungen gemacht.

Unerwartet ist die relativ hohe Ausbeute an p-Methoxystilben, doch dürfte dieselbe, abgesehen von der guten Isolier-

¹⁾ A. a. O.

barkeit dieses Stilbens, darauf zurückzuführen sein, daß die als Nebenreaktion auftretende Umsetzung der Diazoniumhaloide mit dem als Lösungsmittel angewandten Aceton (vgl. weiter unten) beim p-Methoxybenzol-diazonium-chlorid eine weit geringere Rolle spielt, als bei den negativ substituierten Diazoniumhaloiden.

Der Einfluß einer Substitution im Phenylkern der Zimtsäure auf den Reaktionsverlauf ließ sich nur recht unvollkommen untersuchen, da die meisten substituierten Zimtsäuren wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht oder doch nur recht mangelhaft mit den Diazoverbindungen reagierten. Die relativ leicht lösliche p-Methoxy- und p-Oxy-zimtsäure liefern mit p-Chlorbenzol-diazoniumchlorid die Stilbene $\text{CH}_3\text{O}[4]\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{Cl}$ und $\text{HO}[4]\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{Cl}$ in einer Ausbeute von 61,2 bzw. 56,4⁰/₁₀₀. Die schwer lösliche p-Chlorzimtsäure ergab dagegen nur 8⁰/₁₀₀ p,p'-Dichlorstilben und mit der noch schwerer löslichen p-Nitrozimtsäure konnte auch bei Verwendung größerer Acetonmengen keine Umsetzung erzielt werden.

Die Bildung von p-Chlor-p'-Oxystilben aus p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid und p-Oxyzimtsäure ist ebenso wie die weiter oben angeführte Umsetzung der gleichen Diazoverbindung mit dem Umbelliferon insofern bemerkenswert, als in diesen Fällen die Ausgangsstoffe als Phenole naturgemäß auch befähigt sind, mit Diazoverbindungen unter Bildung von Oxyazofarbstoffen zu reagieren. Maßgebend für den Ablauf der Reaktion in der einen oder anderen Richtung ist die Reaktion der Lösung. In alkalischer Lösung erfolgt die normale Kupplung zum Azofarbstoff, die in hinreichend saurer Lösung zugunsten der Arylierungsreaktion unterbleibt. Der Aciditätsgrad der Lösung, bei der der Kupplungsvorgang ausbleibt, ist je nach dem angewandten Phenol verschieden und muß für den Einzelfall ausprobiert werden. Je nach der Kupplungsfähigkeit des Phenols arbeitet man in essigsaurer, chloressigsaurer oder schwach mineral-saurer Lösung.

Auffallenderweise liegen die Verhältnisse beim 2-Oxy-1,4-naphthochinon gerade umgekehrt. Hier erfolgt nach den Untersuchungen von Neunhoeffler¹⁾ die Arylierung nur in

¹⁾ A. a. O.

alkalischer Lösung, während in essigsaurer Lösung ausschließlich Kupplung zum normalen Azofarbstoff eintritt.

Infolge ihrer bequemen Durchführung besitzt die beschriebene Methode trotz der nicht immer befriedigenden Ausbeuten ein allgemeines präparatives Interesse. Dabei ist zu berücksichtigen, daß sich die angegebenen Ausbeuten in vielen Fällen zweifellos noch wesentlich verbessern lassen, da wir uns nur in Einzelfällen bemüht haben, die optimalen Reaktionsbedingungen ausfindig zu machen. Die vorstehend aufgeführten Ausbeuten beziehen sich in allen Fällen auf die Verwendung äquimolekularer Mengen. Bei Verwendung überschüssiger Diazoverbindung läßt sich die Ausbeute, berechnet auf die zu arylierende Verbindung, beträchtlich erhöhen. So stieg die Ausbeute an 3,p-Chlorphenyl-cumarin unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen von 45,6% bei Verwendung äquimolekularer Mengen auf 56,1% bei Verwendung von 1,5 Mol. Diazoverbindung auf 1 Mol. Cumarin.

Die im allgemeinen wenig befriedigenden Ausbeuten an Anlagerungs- bez. Arylierungsprodukten sind durch eine Reihe von Nebenreaktionen bedingt. In geringer Menge entstehen als Produkte einer normalen Sandmeyerschen Reaktion Halogenbenzole. Die hauptsächlichste und störendste Nebenreaktion besteht jedoch in der Bildung der sogenannten Diazoharze, über deren Natur und Bildungsmechanismus noch fast nichts bekannt ist. Ihre Bildung erfolgt vorwiegend in neutraler oder schwach saurer Lösung. Mit zunehmender Acidität der Lösung nimmt die Bildung der Diazoharze ab. Da aber auch die Arylierungsreaktion durch zunehmende Acidität der Lösung beeinträchtigt und schließlich vollständig verhindert wird, gibt es für die Arylierung eine optimale Wasserstoffionenkonzentration, die für jeden Einzelfall besonders ermittelt werden muß. Wir haben, wenn die Bildung der Diazoharze zu sehr in den Vordergrund trat, statt wie gewöhnlich in essigsaurer, in chloressigsaurer Lösung gearbeitet.

Eine dritte Nebenreaktion besteht in der schon erwähnten Wechselwirkung der Diazoniumhaloide mit dem als Lösungsmittel verwandten Aceton. Diese überraschende Nebenreaktion wird weiter unten noch eingehend besprochen.

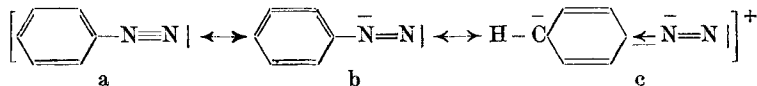
Was nun die Frage nach dem Reaktionsmechanismus der vorstehend beschriebenen Umsetzungen aromatischer Diazoverbindungen mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen betrifft, so ist zunächst festzustellen, daß die Entstehung irgendwelcher stickstoffhaltiger Zwischenprodukte sehr unwahrscheinlich ist. Azoverbindungen vom Typus I oder II zeigen keine Neigung,



spontan unter Stickstoffabspaltung zu zerfallen¹⁾. Eine 1,4-Addition der Diazoverbindung unter Mitbeteiligung der Carbonylgruppe konnte durch die Feststellung ausgeschlossen werden, daß auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe in gleichartiger Weise wie die α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen mit Diazoverbindungen reagieren.

Man muß daher annehmen, daß der erste Schritt der vorliegenden Reaktion in einem Zerfall des Diazoniumions in Stickstoff und Arylion besteht, begünstigt durch die starke Polarisationswirkung der α,β -ungesättigten Carbonylverbindung. Daß letztere bei diesem Zerfall entscheidend mitwirkt, geht daraus hervor, daß die Zerfallstemperatur der Diazoverbindung durch die Gegenwart der α,β -ungesättigten Carbonylverbindung außerordentlich stark herabgesetzt wird, und daß dieser Effekt um so größer ist, je größer die Polarität und die Polarisierbarkeit der Doppelbindung ist.

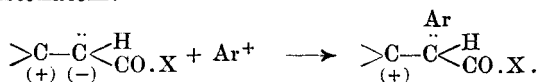
Der Zerfall der Diazoverbindung wird ferner durch die folgenden beiden Faktoren begünstigt: 1. durch negative (elektrophile) Gruppen (NO_2 , Halogen, Carbonyl) in p-Stellung zur Diazogruppe und 2. durch die Polarisierbarkeit des Anions (Diazoniumhaloide reagieren besser als Diazonium-sulfate und -nitrate). Dies hängt damit zusammen, daß von den hauptsächlichsten mesomeren Formen des Diazoniumions



¹⁾ Vgl. das Benzol-azo-naphthochinon, Zincke u. Wiegand, Liebigs Ann. Chem. 286, 85 (1895); ferner Lifschitz, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 1405 (1914).

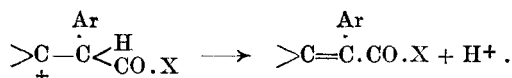
die unter b und c aufgeführten Formen die reaktionsfähigen sind, da in ihnen das eine (rechte) Stickstoffatom nur ein Elektronensextett besitzt, und daß die Ausbildung dieser Formen durch die genannten Faktoren begünstigt wird. Die katalytische Wirkung der Cuprisalze bleibt vorläufig ungeklärt; jedenfalls beruht ihre Wirkung nicht auf der Bildung von Salzen der Cuprichlorwasserstoffsäure, da sich die Diazoniumsalze der Halogenosäuren durch eine bemerkenswerte Beständigkeit auszeichnen.

Das bei dem Zerfall des Diazoniumions entstehende Arylkation addiert sich unter Ergänzung seines Elektronensextetts an die polare, allein reaktionsfähige Form der Doppelbindung und zwar an das negative, das einsame Elektronenpaar tragende α -Kohlenstoffatom:



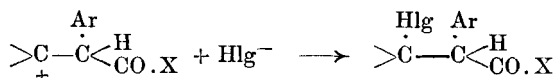
Das so entstehende Kation kann sich auf dreierlei Weise stabilisieren.

1. Durch Abstoßung eines Protons und Wiederherstellung der Kohlenstoffdoppelbindung:



Dieser Fall ist verwirklicht bei den Chinonen, dem Cumarin, Zimtsäurenitril und Zimtaldehyd.

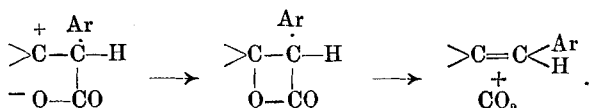
2. Durch Einfangen eines Halogenions:



In diesem Sinne reagieren Malein- und Fumar-säureester, Zimtsäureester und z. T. das Benzalacetone.

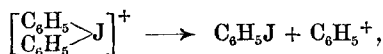
3. Bei den α, β -ungesättigten Säuren durch intramolekulare Absättigung mit dem Carboxylatanion unter Bildung instabiler β -Lactone¹⁾ die sofort in CO_2 und ungesättigte Kohlenwasserstoffe zerfallen:

¹⁾ Vgl. die Bildung von β -Lactonen bei der Halogenierung von Dimethyl-maleinsäure und Dimethyl-fumarsäure, Tobrell u. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. 59, 407 (1937).



Die Auffassung der Reaktion als Ionenreaktion ermöglicht es somit, die verschiedenen beobachteten Reaktionsabläufe in einheitlicher und einleuchtender Weise zu erklären.

Eine weitere Stütze für die entwickelte Auffassung erblicken wir in der Feststellung, daß das Diphenyljodoniumjodid in ganz ähnlicher Weise mit α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen reagiert, wie die Diazoniumhaloide. So erhält man mit Fumarsäureester: Phenyljodbernsteinsäureester, mit Cumarin: α -Phenylcumarin, mit Zimtsäure: Stilben. In diesem Falle kann es wohl kaum zweifelhaft sein, daß das Diphenyljodonium-ion primär in Jodbenzol und Phenylion zerfällt



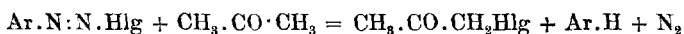
dessen Angriff auf die Kohlenstoffdoppelbindung den weiteren Verlauf der Reaktion einleitet. Die nähere Untersuchung dieser Reaktion ist in Angriff genommen.

Unsere Auffassung vom Mechanismus der Arylierung α, β -ungesättigter Carbonylverbindungen mit Hilfe von Diazoniumsalzen steht in gewissem Gegensatz zu den Vorstellungen, die Grieve und Hey in bezug auf die Bildung unsymmetrisch substituierter Diaryle durch Einwirkung von Diazohydroxyden, Diazooxyden und Nitrosoacyl-arylamiden auf aromatische Kohlenwasserstoffe und deren Substitutionsprodukte entwickelt haben¹⁾. Auf Grund der Feststellung, daß die aus der Diazoverbindung durch Stickstoffabspaltung entstehende Arylgruppe unabhängig von der Natur der Substituenten stets in die p-Stellung, niemals in die m-Stellung zu dem vorhandenen Substituenten eintritt, schließen sie, daß für die Bildung der Diaryle eine Ionenreaktion nicht in Frage kommen kann. Sie sind vielmehr der Ansicht, daß in diesem Falle die bei dem Zerfall der Diazoverbindung entstehenden neutralen Arylradikale als Vorstufe der Arylierung anzusehen sind. Die Bildung der

¹⁾ Vgl. die Literaturzusammenstellung bei Hey u. Waters, Chem. Reviews 21, 178 (1937).

Diaryle erfolgt in nichtwäßrigem Medium (bei den Nitrosoacyl-arylamiden) bzw. in der nichtwäßrigen Phase (bei den Diazohydroxyden und Diazooxyden), in letzterem Falle bei alkalischer Reaktion der wäßrigen Phase, während sich die Arylierung der α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen in homogener, wäßriger, saurer Lösung abspielt. Unter diesen Umständen halten wir einen verschiedenen Reaktionsverlauf der beiden einander anscheinend nahe verwandten Reaktionen für durchaus möglich. Dafür spricht auch der Umstand, daß die Zerfallgeschwindigkeit der Diazoverbindung bei der von uns untersuchten Arylierungsreaktion sehr stark abhängig ist von der Natur der α, β -ungesättigten Carbonylverbindung, während nach den Beobachtungen von Grieve und Hey bei der Darstellung von Diphenylen die Zersetzungsgeschwindigkeit des Nitrosoacetanilids in verschiedenen Lösungsmitteln nur sehr wenig durch die Natur des Lösungsmittels beeinflußt wird. Die verschiedene Reaktionsweise der Diazoverbindungen entspricht durchaus ihrem Auftreten in Form heteropolarer Diazoniumsalze und homöopolarer Diazohydrate.

Wie bereits mehrfach erwähnt, sind wir im Verlaufe unserer Untersuchungen einer überraschenden Nebenreaktion begegnet, welche in der Umsetzung der Diazoniumhaloide mit dem als Lösungsmittel verwandten Aceton besteht. Hierbei geht das Aceton in Monochlor- bzw. Monobrom-aceton über, während die Diazoverbindung zu dem entsprechenden Benzolderivat reduziert wird:



Wir haben diese auffallende Reaktion, die übrigens kürzlich auch von Waters¹⁾, allerdings unter etwas anderen Bedingungen beobachtet wurde, näher untersucht, wobei wir uns im allgemeinen auf die quantitative Bestimmung des Monochlor- bzw. Monobrom-acetons mit Hilfe von Fehlingscher Lösung²⁾ beschränkt haben; nur in einigen Fällen haben wir auch das nebenher entstehende Benzolderivat isoliert.

¹⁾ J. chem. Soc., London 1937, 2009.

²⁾ Detocuf, Bull. Soc. chim. France [4] 31, 102, 169 (1921); Pastureau u. Bader, C. R. 182, 527 (1926).

Zunächst haben wir den Einfluß verschiedener Zusätze auf die Ausbeute an Monochloraceton untersucht. Angewandt wurde bei den folgenden Versuchen eine wäßrige Lösung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid, die aus 12,8 g p-Chloranilin ($\frac{1}{10}$ Mol), 40 g 25%-iger Salzsäure, 16 g Eis und 7 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser bereitet und mit dem gleichen Volumen Aceton versetzt war. Die Diazolösung wurde bis zum Beginn der Stickstoffentwicklung erwärmt, die je nach den angewandten Zusätzen zwischen 15 und 60° eintrat.

In der nachstehenden Tabelle sind die Ausbeuten an Monochloraceton bei verschiedener Acidität der Lösung, bei Anwesenheit (+) und Abwesenheit (-) von Kupfer-2-chlorid und Natriumacetat zusammengestellt.

Versuch Nr.	Zusatz von 4,25 g CuCl ₂ , 2H ₂ O = 0,025 Mol.	Zusatz von 22 g kryst. Na-Acetat = 0,16 Mol.	Mol.-freie Salzsäure	Ausbeute an Monochlor- aceton in %
1	—	—	0,012	14,3
2	—	—	0,075	13,3
3	—	—	0,30	13,4
4	—	+	—	6,7
5	+	—	0,075	24,9
6	+	—	0,90	14,6
7	+	+	—	44,6

Ein Versuch mit p-Chlorbenzol-diazoniumbromid unter Zusatz von Kupfer-2-bromid und Natriumacetat in den gleichen Molverhältnissen wie oben ergab 38,9% Monobromaceton.

An den vorstehenden Versuchen ist namentlich die starke, die Halogenierung des Acetons begünstigende Wirkung der Cuprisalze und die Aufhebung ihrer Wirkung durch Salzsäure bemerkenswert. Letztere Erscheinung dürfte auf die Bildung der nicht mehr katalytisch wirkenden Cuprichlorwasserstoffsäure zurückzuführen sein.

Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, begünstigen negative Substituenten im Benzolkern der Diazoverbindung die Bildung von Monochloraceton, während positiver wirkende Substituenten wie die Methoxylgruppe die Ausbeute an Monochloraceton bedeutend herabsetzen. Die Versuche sind alle gleichartig unter Zusatz von 0,25 Mol Kupfer-2-chlorid und

1,6 Mol. kristallisiertem Natriumacetat auf 1 Mol der Diazo-
verbindung ausgeführt.

Versuch Nr.	Diazoverbindung	Ausbeute an Monochloraceton in %
8	Benzoldiazoniumchlorid	28,4
9	p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid	44,6
10	p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid	41,5
11	o,p-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid	64,8
12	p-Methoxybenzoldiazoniumchlorid	18,5

Besonders bemerkenswert ist die bei Verwendung von o,p-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid erzielte hohe Ausbeute von 64,8% Monochloraceton. Bei den Versuchen 7, 10 und 11 wurde auch das aus der Diazoverbindung durch die Umsetzung mit dem Aceton entstehende Benzolderivat, nämlich Chlorbenzol bei Versuch 7, Nitrobenzol bei Versuch 10 und m-Dichlorbenzol bei Versuch 11 in Substanz isoliert.

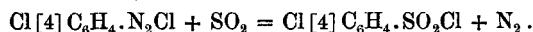
Dieselben Faktoren, die die Arylierung der α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen begünstigen, vergrößern demnach auch die Ausbeute an Halogenaceton. Die Frage, ob es sich bei dieser Reaktion gleichfalls um eine Ionenreaktion, oder um eine solche der neutralen Radikale: Ar und Halogen, handelt, möchten wir auf Grund unserer eigenen Versuche nicht entscheiden. Die interessanten Untersuchungen von Waters¹⁾ über das Auftreten freier Radikale bei der Einwirkung von festem Benzoldiazoniumchlorid bzw. Nitrosoacetanilid auf organische Lösungsmittel, sprechen für die letztere Auffassung. Allerdings erscheint die Entstehung neutraler Radikale bei der Zersetzung wäßriger Diazoniumhaloid-lösungen schwer verständlich.

Mit Rücksicht auf die Versuche von Waters haben wir von einer weiteren Verfolgung der Reaktion abgesehen.

Nur eine Beobachtung sei noch mitgeteilt, deren weitere Bearbeitung wir uns vorbehalten möchten. Wie wir fanden, lösen sich viele Diazoniumsalze leicht in flüssigem Schwefeldioxyd. Diese Lösungen zeigen eine Reihe bemerkenswerter Umwandlungen, die einen Beitrag zur Frage des Auftretens

¹⁾ J. chem. Soc., London 113, 2007 (1937); 843 (1938).

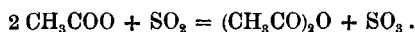
freier Radikale bei der Spaltung der Diazoniumsalze zu liefern versprechen. So entsteht beim Kochen einer Lösung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid in Schwefeldioxyd unter Rückfluß unter Zusatz von wasserfreiem Kupferchlorid in einer Ausbeute von etwa 80% p-Chlorbenzolsulfochlorid



Bei der Umsetzung desselben Diazoniumsalzes mit Natriumacetat bei Abwesenheit von Kupfersalzen erhält man in guter Ausbeute ein Azosulfon



von interessanten Eigenschaften. Das nebenher auftretende Acetoxyradikal oxydiert einen Teil des SO_2 zu SO_3 , wobei es selbst anscheinend in Essigsäureanhydrid übergeht



Über diese und weitere Umsetzungen der Diazoniumsalze in flüssigem Schwefeldioxyd werden wir nach Abschluß der Versuche berichten.

Beschreibung der Versuche

Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Cumarin

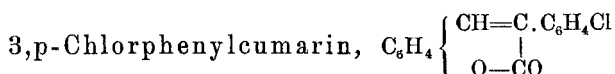
Die erforderliche Diazoniumsalzlösung wurde im allgemeinen aus 1 Mol. Amin, 2,7 Mol. Salzsäure (25%-ig) und 1 Mol. Natriumnitrit, gelöst in der doppelten Gewichtsmenge Wasser, bereitet. Gelegentlich wurde eine der angewandten Salzsäure gleiche Gewichtsmenge Eis hinzugegeben.

Die so bereitete Diazoniumsalzlösung fügt man zu einer auf etwa 5° abgekühlten Auflösung von 1 Mol Cumarin in einem der Diazoniumsalzlösung gleichen Volumen Aceton, in der 2,4 Mol. krystallisiertes Natriumacetat suspendiert sind. Die Reaktion wird in einer Woulfischen Flasche ausgeführt, die mit einem Thermometer, einem Rührer mit Quecksilberverschluß und einem mit einem kleinen Kühler versehenen Gasableitungsrohr ausgestattet ist; an das Gasableitungsrohr schließt sich eine Vorrichtung zum Auffangen des Stickstoffs an.

Beim Vermischen der Lösungen tritt im allgemeinen keine erkennbare Reaktion ein. Man fügt nun eine Auflösung von 0,25 Mol Kupferchlorid, 2 H_2O hinzu und setzt das Rührwerk

in Gang. Dann erwärmt man unter kräftigem Rühren bis zum Beginn der Stickstoffentwicklung und sorgt durch Erwärmen oder Abkühlen für eine gleichmäßige, nicht zu schnelle Stickstoffentwicklung.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte im allgemeinen so, daß zunächst die flüchtigen Bestandteile: Aceton, Chloraceton, Chlorbenzol usw. mit Dampf abdestilliert wurden. Der verbleibende Rückstand wird nach dem Erkalten abfiltriert, getrocknet und mit Äther übergossen, in dem die 3-Arylcumarine fast durchweg schwer löslich sind. Nach Stehenlassen über Nacht saugt man ab und gewinnt so den größten Teil des 3-Arylcumarins in einer meist recht reinen Form. Zur Gewinnung der letzten Reste an Arylcumarinen und zur Abtrennung derselben von unverändertem Cumarin verwendet man zweckmäßig die Beobachtung des DRP. 614460, wonach die in 3-Stellung substituierten Cumarine im Gegensatz zum Cumarin selbst in einer siedenden Natriumsulfit- bzw. Natriumbisulfitlösung unlöslich sind.



Eine Lösung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid, bereitet aus 15,9 g p-Chloranilin ($\frac{1}{8}$ Mol), 50 g 25%iger Salzsäure (0,34 Mol) und 9 g Natriumnitrit in 18 ccm Wasser, vermischt man mit einer Auflösung von 18,25 g Cumarin ($\frac{1}{8}$ Mol) in 100 ccm Aceton, in der 40 g krystallisiertes Natriumacetat suspendiert sind, und fügt zu dieser Mischung eine Auflösung von 5 g Kupferchlorid in 10 ccm Wasser hinzu. Das Reaktionsgemisch wird unter kräftigem Rühren bis zur beginnenden Stickstoffentwicklung erwärmt, die bei etwa 20° beginnt und unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 30°, nach 1—2 Stunden beendet ist. Das ursprünglich homogene Reaktionsgemisch hat sich im Verlaufe der Reaktion in eine braune Oberschicht und eine grüne Unterschicht getrennt. Man destilliert mit Dampf (etwa 200 ccm), saugt nach dem Erkalten den gelbbraunen Rückstand ab und trocknet ihn. Das trockne krystallinische Produkt wird mit Äther auf 125 ccm aufgefüllt, 1—2 Stunden gerührt und über Nacht stehen gelassen. Dann wird abgesogen und mit 25 ccm Äther nach-

gewaschen. Man erhält 14,7 g nahezu reines 3,p-Chlorphenylcumarin = 45,9% d. Th. Aus dem ätherischen Filtrat kann man durch Abdestillieren des Äthers, 2-stündiges Kochen des Rückstandes (12 g) mit 80 ccm 20%-iger Natriumbisulfidlösung und Behandlung des ungelöst gebliebenen Anteils mit wenig Äther noch etwa 1 g Chlorphenylcumarin gewinnen.

Bei einem zweiten Versuch wurden an Stelle des Acetons 100 ccm Acetonitril als Lösungsmittel verwandt und das Natriumacetat, gelöst in 40 ccm Wasser, bei etwa 20° innerhalb 6 Stunden allmählich zum Reaktionsgemisch zugetropft. Die Ausbeute an Chlorphenylcumarin betrug in diesem Falle nach dem Behandeln mit Äther 18,28 g = 57% d. Th.

Das 3,p-Chlorphenylcumarin krystallisiert aus Eisessig in feinen farblosen Nadeln und ist identisch mit dem von v. Walther und Wetzlich¹⁾ dargestellten Produkt.

In ähnlicher Weise wurden die folgenden 3-Arylcumarine gewonnen.

3-Phenylcumarin

An Stelle des Natriumacetats wurde die äquivalente Menge Natriumchloracetat verwandt. Reaktionstemperatur 21°. Dauer des Versuchs 5 Stunden. Ausbeute 25,9% Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 137—138°²⁾.

3,β-Naphthylcumarin

Das in Form einer harzigen Masse anfallende Produkt wird durch Auskochen mit Äther, Krystallisation aus Ameisensäure und anschließende Sublimation im Vakuum gereinigt. Farblose, mikroskopische Nadelchen vom Schmp. 170°. Ausbeute 17,6%.

0,03190 g Subst.: 0,0975 CO₂, 0,01313 H₂O.

C₁₉H₁₂O₂ Ber. C 83,79 H 4,44 Gef. C 83,35 H 4,60

3,p-Nitrophenylcumarin

Die Stickstoffentwicklung setzt bei Zugabe des Kupferchlorids sofort ein; Reaktionstemperatur 19°, Zeitdauer 1 Stunde. Das Reaktionsgemisch färbt sich zuerst gelb, dann braun.

¹⁾ J. prakt. Chem. [2] 61, 197 (1900).

²⁾ v. Walther u. Wetzlich, a. a. O. S. 178.

Gleichzeitig scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab. Man destilliert mit Dampf, saugt nach dem Erkalten ab und digeriert den Rückstand zur Entfernung des Cumarins mit 30—40 ccm Aceton. Das zurückbleibende 3,p-Nitrophenylcumarin ist fast rein. Ausbeute 49,9%. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin oder Anisol 262°, in Übereinstimmung mit den Literaturangaben¹⁾.

3,o-Nitrophenylcumarin

Das anfallende harzige Rohprodukt wird durch Behandeln mit Äther von Cumarin befreit und der Rückstand aus Trichloräthylen umkrystallisiert. Schwefelgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 172—173°. Ausbeute an Rohprodukt 11% d.Th.

32,61 mg Subst.: 1,57 ccm N₂ (20°, 723 mm). — 20,46 mg Subst.: 50,38 mg CO₂, 6,10 mg H₂O.

C ₁₅ H ₉ NO ₄	Ber. C 67,41	H 3,39	N 5,24
	Gef. „ 67,15	„ 3,33	„ 5,33

3,p-Methoxyphenylcumarin

Blättchen aus Toluol oder Alkohol vom Schmp. 136,5° bis 138,5°. Ausbeute 35,3%.

4,92 mg Subst.: 13,68 mg CO₂, 2,16 mg H₂O.

C ₁₆ H ₁₂ O ₃	Ber. C 76,17	H 4,65	Gef. C 75,83	H 4,91
--	--------------	--------	--------------	--------

3,p-Acetamino-phenylcumarin

Mit Hilfe der Diazoverbindung aus p-Aminoacetanilid. Krystallisiert aus Eisessig in schlecht ausgebildeten, kleinen Nadelchen vom Schmp. 249,5°. Ausbeute 27,8%.

0,0336 g Subst.: 1,50 ccm N₂ (24°, 746 mm). — 4,942 mg Subst.: 13,125 mg CO₂, 2,090 mg H₂O.

C ₁₇ H ₁₄ O ₃ N	Ber. C 72,83	H 5,04	N 5,50
	Gef. „ 72,31	„ 4,73	„ 5,05

3-Phenylcumarin-p-sulfonsaures Natrium

Eine Lösung von 28,9 g Natriumsulfanilat, 2H₂O (1/8 Mol) und 9 g Natriumnitrit in 190 ccm Wasser tropft man unter Kühlung in 73 g 25%-ige Salzsäure ein, wobei sich bald die

¹⁾ v. Walther u. Wetzlich, a. a. O., S. 186.

schwer lösliche Diazosulfanilsäure abscheidet. Dann fügt man eine Lösung von 18,25 g Cumarin ($\frac{1}{8}$ Mol) in 225 ccm Aceton, 51 g Natriumacetat und eine Lösung von 5,3 g Kupferchlorid in 5,0 ccm Wasser hinzu. Reaktionstemperatur 20°. Zeitdauer 1 Stde. Das Aceton wird abdestilliert, die sich aus dem Destillationsrückstand abscheidenden Krystalle nach mehrstündigem Stehenlassen im Eisschrank abgesaugt und zur Entfernung des Cumarins mit 150 ccm Äther nachgewaschen. Man erhält so 17,35 g 3-Phenylcumarin-p-sulfonsaures Natrium in Form eines weißen krystallinischen Pulvers, entsprechend einer Ausbeute von 43%. Aus dem Äther gewinnt man durch Abdampfen 4,8 g reines Cumarin zurück. Das Salz krystallisiert aus der 10-fachen Menge Wasser in mikroskopischen, feinen Nadelchen.

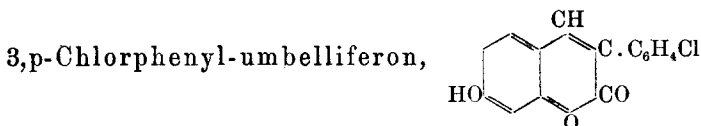
0,1046 g Subst.: 0,0756 g BaSO₄. — 0,1440 g Subst.: 0,0331 g Na₂SO₄.
 C₁₅H₉O₅SNa Ber. S 9,88 Na 7,10 Gef. S 9,93 Na 7,44

3-Phenylcumarin-p-carbonsäure

Aus p-Aminobenzoesäure-chlorhydrat. Ansatz $\frac{1}{10}$ Mol Reaktionstemperatur 17—20°, Versuchsdauer 2—2 $\frac{1}{2}$ Stunden. Die 3-Phenylcumarin-p-carbonsäure ist sehr schwer löslich und scheidet sich daher im Verlaufe der Reaktion größtenteils ab. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und kocht den Rückstand zur Entfernung der p-Chlorbenzoesäure 2-mal mit je 100 ccm Aceton aus. Erhalten 10,7 g rein weiße Säure vom Schmp. 282—284°. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Abdestillieren des Acetons, Aufnehmen mit Äther, Ausschütteln mit Sodalösung, Ansäuern, Abfiltrieren und Auswaschen mit Aceton noch 3,2 g der Säure vom Schmp. 267—270°, so daß die Gesamtausbeute 13,9 g = 52% d. Th. beträgt. Die 3-Phenylcumarin-p-carbonsäure ist in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Sie kann aus viel Eisessig (50 ccm für 1 g), Formamid oder Diacetonalkohol umkrystallisiert werden und bildet dann farblose, mikroskopische Nadelchen vom Schmp. 288—290°.

4,762 mg Subst.: 12,595 mg CO₂, 1,710 mg H₂O.
 C₁₆H₁₀O₄ Ber. C 72,16 H 3,79 Gef. C 72,13 H 4,02

Bei einem großen, mit 1 Mol p-Aminobenzoesäure durchgeführten Versuch wurden 121,9 g 3-Phenylcumarin-p-carbonsäure = 45,8% d. Th. erhalten.



Zu einer Suspension von 8,1 g Umbelliferon ($\frac{1}{20}$ Mol) in 60 ccm Aceton fügt man 9 g Natriumacetat, 2,12 g Kupferchlorid in 5 ccm Wasser und zuletzt $\frac{1}{20}$ Mol einer Chlorbenzoldiazoniumchloridlösung. Reaktionstemperatur 20° , Versuchsdauer $1\frac{1}{4}$ Stunden. Aufarbeitung wie üblich. Das aus Chlorphenylumbelliferon und unverändertem Umbelliferon bestehende Rohprodukt wird durch Krystallisation aus viel Eisessig (60 ccm auf 1 g) oder Pyridin gereinigt. Farblose, dünne Nadelchen vom Schmp. $280-282^\circ$.

101,32 mg Subst.: 53,20 mg AgCl. — 23,28 mg Subst.: 56,28 mg CO_2 , 6,76 mg H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}$	Ber. C 66,05	H 3,33	Cl 13,01
	Gef. „ 65,94	„ 3,25	„ 12,99

Fügt man zu einer mit überschüssiger Sodalösung versetzten Lösung von Umbelliferon-natrium eine Lösung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid, so erhält man als normales Kupplungsprodukt einen schokoladenbraunen Azofarbstoff, den man aus viel Eisessig umkrystallisieren kann.

54,02 mg Subst.: 4,45 ccm N_2 ($21,5^\circ$, 750 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$	Ber. N 9,32	Gef. N 9,42
--	-------------	-------------

*Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Zimtsäure
und deren Derivate*

Darstellung von Stilbenen

Die Reaktionen wurden in ähnlicher Weise wie beim Coumarin ausgeführt, nur war an das Gasableitungsrohr noch ein Absorptionsgefäß mit Natronkalk zur Bestimmung des abgespaltenen Kohlendioxyds angeschlossen. Als charakteristisches Beispiel diene die

Einwirkung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf Zimtsäure

p-Nitrostilben, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{NO}_2$ und
 α , p-Nitrophenyl-zimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{COOH}$

Die aus 17,25 g p-Nitranilin ($\frac{1}{8}$ Mol), 50 g Salzsäure (25 %-ig), 50 g Eis und 9 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser

bereitete Lösung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid wird mit einer Auflösung von 18,5 g Zimtsäure ($\frac{1}{8}$ Mol) in 150 ccm Aceton vermischt, 27,5 g Natriumacetat (0,2 Mol) und eine Lösung von 5,3 g Kupferchlorid in 15 ccm Wasser hinzugefügt. Die Stickstoffentwicklung setzt sofort ein. Reaktionstemperatur 14—17°; Versuchsdauer $1\frac{1}{4}$ Stunden. Bei der Wasserdampfdestillation des Reaktionsgemisches gehen außer Aceton und Monochloraceton 0,75 g p-Nitrochlorbenzol (Schmelzpunkt 83°) und geringe Mengen Nitrobenzol über. Der Rückstand der Dampfdestillation wird mit Benzol aufgenommen und die benzolische Lösung zur Abtrennung der sauren Bestandteile mit 2n-Ammoniaklösung, der man zur Vermeidung der Emulsionsbildung etwas festes Ammoniumchlorid zusetzt, durchgeschüttelt. Die benzolische Lösung ergab nach dem Trocknen und Abdestillieren des Benzols 19,2 g rohes p-Nitrostilben, das durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt wurde. Lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 155°¹⁾. Die Ausbeute an sublimiertem Produkt betrug 13,4 g = 48% d. Th.

Aus den sauren Bestandteilen wurden durch Sublimation 3,4 g Zimtsäure zurückgewonnen. Der Sublimationsrückstand wurde 2-mal aus Ameisensäure und 1-mal aus Acetonitril umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden 0,8 g reine α ,p-Nitrophenyl-zimtsäure in Form fast farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 228° erhalten²⁾.

135,04 mg verbrauchten 4,98 ccm n/10-NaOH.

$C_{15}H_{11}O_4N$ Ber. Äquiv. 269 Gef. 271

In ähnlicher Weise wurden die folgenden Stilbene dargestellt³⁾.

Verbindung	Schmp.	Eigenschaften
Stilben	125°	Farblose Blättchen aus Alkohol Nadeln aus Alkohol
p-Methylstilben ⁴⁾	119,5°	
p-Chlorstilben ⁵⁾	127,5—128°	
o,p-Dichlorstilben	77,5°	

¹⁾ Pfeiffer u. Sergiewskaja, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1107 (1911).

²⁾ v. Walther u. Wetzlich, J. prakt. Chem. [2] **61**, 181 (1900).

³⁾ Einzelheiten vgl. in der Diss. von E. Büchner, Marburg 1938.

⁴⁾ W. Mann, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 1646 (1881).

⁵⁾ v. Walther u. Wetzlich, J. prakt. Chem. [2] **61**, 196 (1900).

Verbindung	Schmp.	Eigenschaften
o-Nitrostilben ¹⁾	72°	Gelbe Blättchen aus Methanol
p-Methoxystilben ²⁾ . . .	136°	Feine Nadeln

Einwirkung von Diazosulfanilsäure auf Zimtsäure

Stilben-p-sulfonsaures Natrium,



Zu einer nach S. 256 bereiteten Suspension von Diazosulfanilsäure ($\frac{1}{8}$ Mol) fügt man eine Lösung von 18,5 g Zimtsäure ($\frac{1}{8}$ Mol) in 225 ccm Aceton und gibt dann 51 g Natriumacetat und eine Lösung von 5,3 g Kupferchlorid in 5 ccm Wasser hinzu. Die Stickstoffabspaltung verläuft bei 30° und ist nach 2 Stunden beendet.

Der entstandene Niederschlag von stilbensulfonsaurem Natrium wird abgesaugt, zur Entfernung unveränderter Zimtsäure gründlich mit Äther gewaschen und getrocknet. Erhalten 14,9 g = 42,4% d. Th. 8,4 g Zimtsäure wurden zurückgewonnen. Das stilben-p-sulfonsaure Natrium ist sehr schwer löslich in Wasser. In 100 ccm lösen sich in der Siedehitze 0,6 g des Salzes, das sich beim Erkalten in Form büschelförmig angeordneter Nadeln abscheidet. Das Salz beginnt sich bei 259° unter Braunfärbung zu zersetzen.

93,42 mg Subst.: 76,52 mg BaSO₄.

C₁₄H₁₁O₃SNa Ber. S 11,36 Gef. S 11,25

Das Salz lieferte bei der Alkalischmelze p-Oxystilben von dem in der Literatur angegebenen Schmp. 189°³⁾.

Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf p-Oxymzimsäure

p-Chlor-p'-oxystilben, Cl[4]C₆H₄·CH:CH·C₆H₄[4]OH

Die Reaktion wurde durchgeführt unter Anwendung von $\frac{1}{20}$ Mol Diazoniumsalzlösung und $\frac{1}{20}$ Mol p-Oxymzimsäure unter Zusatz einer aus 8,2 g Monochloressigsäure, 7,3 g Natriumbicarbonat und 30 ccm Wasser hergestellten Lösung von monochloressigsäurem Natrium. Reaktionstemperatur 20°; Versuchs-

¹⁾ Pfeiffer u. Monath, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 1305 (1906); Störmer u. Prigge, Liebigs Ann. Chem. **409**, 34 (1915).

²⁾ v. Walther u. Wetzlich, J. prakt. Chem. [2] **61**, 175 (1900).

³⁾ Zincke u. Geibel, Liebigs Ann. Chem. **349**, 111 (1906).

dauer $\frac{3}{4}$ Stunden. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile wurde das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen, das p-Chlor-p'-oxystilben mit 100 ccm 2/n-Natronlauge ausgeschüttelt und aus der alkalischen Lösung mit Kohlensäure ausgefällt; erhalten 7 g = 60,9% d. Th. Nach dem Umkrystallisieren aus Toluol bildet das Stilben farblose Blättchen vom Schmp. 185,5—186°. Die Ausbeute an umkrystallisiertem Stilben betrug 6,5 g = 56,5% d. Th.

37,54 mg Subst. : 23,46 mg AgCl.

$C_{14}H_{11}OCl$ Ber. Cl 15,38 Gef. Cl 15,46

Fügt man das p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid zu einer alkalischen Lösung von p-Oxyzimtsäure, so erhält man einen normalen Azofarbstoff in Form eines rotbraunen Niederschlages.

In ähnlicher Weise wurden durch Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf p-Methoxy- bzw. p-Chlor-zimtsäure das p-Chlor-p'-methoxystilben, $Cl[4]C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4[4]OCH_3$ bzw. das p,p'-Dichlorstilben, $Cl[4]C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4[4]Cl$ in einer Ausbeute von 61,2 bzw. 8% d. Th. erhalten. Ersteres bildet aus Tetrachlorkohlenstoff farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 184,5°¹⁾, letzteres aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform, Blättchen vom Schmp. 177,5°²⁾.

*Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid
auf Zimtsäurenitril*

α ,p-Chlorphenyl-zimtsäurenitril, $C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_4Cl) \cdot CN$

Angewandt wurde $\frac{1}{10}$ Mol p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid und $\frac{1}{10}$ Mol Zimtsäurenitril. Reaktionstemperatur 20°, Versuchsdauer 2 Stunden. Das nach der Wasserdampfdestillation zurückbleibende Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und später der Vakuumdestillation unterworfen. Hierbei geht das 1,p-Chlorphenylzimtsäure-nitril unter 20 mm Druck bei einer Badtemperatur von 200° als hellgelbes, rasch zu Nadeln erstarrendes Öl über; Schmp. 112,5—113°³⁾. Es kann aus Ameisensäure oder Alkohol umkrystallisiert werden. Ausbeute 18,4 g = 76,5% d. Th.

¹⁾ v. Walther u. Wetzlich, a. a. O. S. 197.

²⁾ Späth, Mh. Chem. **35**, 473 (1914).

³⁾ v. Walther u. Wetzlich, a. a. O. S. 189.

*Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid
auf Zimtsäuremethylester*

α ,p-Chlorphenyl- β -chlor-hydrozimtsäure-methylester,
 $C_8H_7.CHOCl.CH(C_6H_4Cl).COOCH_3$

Angewandt wurden $\frac{1}{10}$ Mol Diazoniumsalz und $\frac{1}{10}$ Mol Zimtsäuremethylester unter Zusatz einer aus 13 g Pyridin, 10 g Eisessig und 50 ccm Wasser hergestellten Lösung von Pyridinacetat. Reaktionstemperatur steigend von 3—30°; Versuchsdauer 3 Stunden.

Das nach der Dampfdestillation zurückbleibende Reaktionsprodukt wurde in Benzol aufgenommen, die benzolische Lösung getrocknet und das Benzol abdestilliert. Der Rückstand (23,3 g) wird mit wenig Methylalkohol angerieben und über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Die abgeschiedenen Krystalle werden in der Kälte mit Hilfe einer Tauchnutsche abgesogen und mit eiskaltem Methylalkohol nachgewaschen. Sie stellen nahezu reinen α ,p-Chlorphenyl- β -chlor-hydrozimtsäuremethylester dar; Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Benzin 124—124,5°. Ausbeute 9,3 g = 30% d. Th.

Ein mit festem Diazoniumsalz unter Ausschluß von Wasser durchgeführter Versuch ergab 31% Ausbeute an reinem umkrystallisiertem Ester.

Zur Bestimmung des aliphatisch gebundenen Chlors wurde eine Probe $1\frac{1}{2}$ Stunden mit n/2-butylalkoholischer Kalilauge gekocht und das Chlor in üblicher Weise titriert.

97,32 mg Subst.: 3,20 ccm n/10-AgNO₃. — 79,47 mg Subst.: 73,95 mg AgCl.

$C_{16}H_{14}O_2Cl_2$	Ber. aliph. Cl 11,48	Gesamt-Cl 22,95
	Gef. „ „ 11,66	„ 23,02

Zum Zwecke der Salzsäureabspaltung wurden 1,5 g des Esters 3 Stunden mit 2,5 g Natriumacetat und 5 ccm Eisessig auf 140° erhitzt. Bei der üblichen Aufarbeitung wurde 1 g α ,p-Chlorphenyl-zimtsäuremethylester erhalten. Der Ester bildet nach dem Umkrystallisieren aus Benzin farblose, lange Nadeln vom Schmp. 85,5°.

29,21 mg Subst.: 75,70 mg CO₂, 12,53 mg H₂O.

$C_{16}H_{18}O_2Cl$	Ber. C 70,44	H 11,38	Gef. C 70,68	H 11,36
---------------------	--------------	---------	--------------	---------

Die durch Verseifen des Esters erhaltene α, p -Chlorphenylzimtsäure kristallisiert aus Benzin in farblosen Nadeln vom Schmp. 181,5°.

27,46 mg Subst.: 70,10 mg CO₂, 10,55 mg H₂O.

C₁₅H₁₁O₂Cl Ber. C 69,62 H 4,29 Ber. C 69,62 H 4,30

Der durch Einwirkung von *p*-Chlorbenzoldiazoniumbromid auf Zimtsäuremethylester in ganz analoger Weise entstehende α, p -Chlorphenyl- β -brom-hydrozimtsäure-methylester, C₆H₅.CHBr.CH(C₆H₄Cl).COOCH₃, bildet nach dem Umkristallisieren aus Benzin taflige Prismen vom Schmp. 123°.

Einwirkung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf Crotonsäure
 α, p -Nitrophenyl-crotonsäure, CH₃.CH:C(C₆H₄NO₂).COOH

Angewandt wurde $\frac{1}{4}$ Mol *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, $\frac{1}{4}$ Mol Crotonsäure, 300 ccm Aceton, 10,6 g Kupferchlorid und eine aus 41 g Monochloressigsäure, 36,5 g Natriumbicarbonat und 50 ccm Wasser bereitete Lösung von Natrium-monochloracetat. Nach Zugabe des Kupferchlorids setzt schon bei 0° eine heftige Stickstoffentwicklung ein, so daß gekühlt werden mußte. Mit dem Stickstoff entweichen 0,8 g Kohlendioxyd; Versuchsdauer 1 Stunde.

Bei der Dampfdestillation des Reaktionsgemisches wurden Nitrobenzol, Monochloraceton und *p*-Nitrochlorbenzol erhalten. *p*-Nitropropenylbenzol, das auf Grund der Kohlendioxydabspaltung zu erwarten war, konnte nicht nachgewiesen werden. Aus dem Rückstand der Dampfdestillation wurden die sauren Bestandteile in üblicher Weise isoliert. Sie lieferten beim Digerieren mit Benzol 3,5 g reine α, p -Nitrophenylcrotonsäure entsprechend 6,8% d. Th. Die Säure bildet blaßgelbe Prismen vom Schmp. 173,5—174,5°.

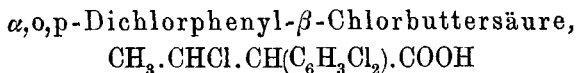
43,22 mg Subst.: 2,61 ccm N₂ (24°, 745 mm).

C₁₀H₉O₄N Ber. N 6,77 Gef. N 6,78

Aus den neutralen Bestandteilen ließen sich 1,1 g *p, p'*-Dinitroazobenzol isolieren; orangerote Nadeln aus Aceton vom Schmp. 216°¹⁾.

¹⁾ Zincke u. Kuchenbecker, Liebigs Ann. Chem. **330**, 11, 28 (1904).

*Einwirkung von o,p-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid auf
Crotonsäuremethylester*



Angewandt wurden 20,25 g o,p-Dichloranilin, 100 g 36%ige Salzsäure, 10 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser. Die erhaltene stark saure Diazoniumsalzlösung wurde durch vorsichtiges Eintropfenlassen einer Auflösung von 26,2 g NaOH in 100 ccm Wasser neutralisiert. Dann fügt man eine Lösung von 12,5 g Crotonsäuremethylester in 200 ccm Aceton, eine Lösung von 0,2 Mol. Natriummonochloracetat in 50 ccm Wasser und eine Lösung von 5,3 g Kupferchlorid in 10 ccm Wasser hinzu; Reaktionstemperatur 20—30°; Versuchsdauer 2 Stunden.

Die Aufarbeitung erfolgte in der üblichen Weise. Das neutrale Reaktionsprodukt lieferte bei der Hochvakuumdestillation 9,6 g eines farblosen Öles vom Sdp._{0,1} 130—140°, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. Es wurde daher mit 2,5 n-alkoholischer Kalilauge in der Kälte verseift. Die hierbei erhaltene α,o,p -Dichlorphenyl- β -chlor-buttersäure lieferte bei der Krystallisation aus Benzin farblose Prismen vom Schmelzpunkt 124,5—125°. Erhalten wurden 7,5 g entsprechend 22,4% d. Th.

85,15 mg Subst.: 3,18 ccm n/10-AgNO₃. — 61,62 mg Subst.: 99,30 mg AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}_3$	Ber. aliph. Cl 13,36	Gesamt-Cl 39,78
	Gef. „ „ 13,24	„ 39,80

*Einwirkung
von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Phenylpropiolsäure*

Angewandt $\frac{1}{10}$ Mol p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid und $\frac{1}{10}$ Mol Phenylpropiolsäure. Reaktionstemperatur 29—30°, Versuchsdauer 5 $\frac{1}{2}$ Stunden.

Die in üblicher Weise isolierten sauren Reaktionsprodukte (13 g) zeigten keine Krystallisationsneigung. Sie wurden daher durch Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge in den Methylester übergeführt und letzterer i. Hochv. destilliert. Hierbei wurden 5 g eines hellgelben Öles vom Sdp._{0,1} 160 bis 165° erhalten, aus dem sich beim Versetzen mit wenig

Methanol 2,4 g einer krystallinischen Verbindung abschieden, die sich als α , p -Chlorphenyl- β -chlorzimtsäure-methylester $C_6H_5.CCl:(C_6H_4Cl).COOCH_3$ erwiesen. Der Ester bildet nach dem Umkrystallisieren aus Methanol farblose Krystalle vom Schmp. 63°.

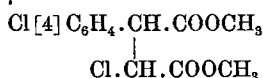
104,43 mg Subst.: 97,12 mg AgCl. — 23,24 mg Subst.: 6,70 ccm n/10-Thiosulfat (Methoxylbest.).

$C_{10}H_{12}O_2Cl$	Ber. Cl 23,1	OCH_3 10,10
	Gef. „ 23,0	„ 10,30

Der Ester addiert zwei Atome Brom: 201,35 mg Subst.: 13,0 ccm n/10-Thiosulfat, ber. 12,90 ccm.

Einwirkung

von *p*-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Fumarsäuremethylester α , p -Chlorphenyl- β -chlorbernsteinsäure-methylester,



Angewandt wurde eine Lösung von *p*-Chlorbenzoldiazoniumchlorid aus 32 g *p*-Chloranilin ($\frac{1}{4}$ Mol), 24 g Fumarsäuremethylester ($\frac{1}{6}$ Mol), 300 ccm Aceton, 50,6 g Natrium-monochloracetat und 10,5 g Kupferchlorid. Reaktionstemperatur 15 bis 20°, Versuchsdauer 3 Stunden.

Das Reaktionsgemisch wird mit Dampf destilliert und der Rückstand mit Benzol ausgeschüttelt. Die benzolische Lösung wird von sauren Bestandteilen durch Ausschütteln mit Sodaaflösung befreit, getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand (40,7 g) wird mit wenig Methylalkohol verrieben und 12 Stunden im Eisschrank stehen gelassen. Die abgeschiedenen Krystalle des α , p -Chlorphenyl- β -chlorbernsteinsäure-methylesters werden mit Hilfe einer Tauchnutsche vom dunklen Öl getrennt und mit eiskaltem Methylalkohol nachgewaschen. Erhalten 20,7 g = 42,8% d. Th. Der Ester bildet nach dem Umkrystallisieren aus Methylcyclohexan oder Tetrachlorkohlenstoff rhombische Krystalle vom Schmp. 79°.

5,147 mg Subst.: 9,385 mg CO_2 , 1,920 mg H_2O . — 94,6 mg Subst.: 3,26 ccm n/10- $AgNO_3$.

$C_{12}H_{12}O_4Cl_2$	Ber. C 49,48	H 4,15	Cl (aliph.) 12,18
	Gef. „ 49,71	„ 4,17	„ 12,22

Beim Kochen des Esters mit 2/n-alkoholischer Kalilauge erhält man in fast quantitativer Ausbeute die p-Chlorphenylfumarsäure, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Dieselbe ist in Wasser und Methylenchlorid sehr schwer löslich und läßt sich am besten aus Acetylentetrachlorid unter Zusatz von etwas Ligroin umkrystallisieren; Schmp. 222°.

29,4 mg Subst.: 57,03 mg CO_2 , 8,25 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{Cl}$ Ber. C 52,98 H 3,12 Gef. C 52,90 H 3,14

Das nach dem Absaugen des Chlorphenyl-chlorbernsteinsäureesters erhaltene dunkle Öl wurde durch 3-stündiges Kochen mit 200 ccm 2/n-methylalkoholischer Kalilauge verseift. Bei der in üblicher Weise durchgeführten Aufarbeitung wurden 10,1 g p-Chlorphenylfumarsäure = 26,8% d. Th. gewonnen. Chlorphenylmaleinsäureanhydrid (vgl. unten) ließ sich nicht nachweisen.

Umwandlung der p-Chlorphenylfumarsäure in p-Chlorphenylmaleinsäureanhydrid

10 g p-Chlorphenylfumarsäure werden unter Zusatz von 10 mg Chlorcymolsulfosäure mit freier Flamme destilliert. Das Destillat (8,1 g) liefert bei der Krystallisation aus Essigsäureanhydrid 5,8 g p-Chlorphenylmaleinsäureanhydrid. Dasselbe ist schon in der Kälte leicht löslich in Methylenchlorid (Unterschied von der Chlorphenylfumarsäure) und bildet aus Ameisensäure farblose Krystalle vom Schmp. 146°.

25,7 mg Subst.: 54,46 mg CO_2 , 6,91 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}$ Ber. C 57,65 H 3,04 Gef. C 57,79 H 3,01

Das Anhydrid geht beim Schütteln mit Wasser bei Zimmertemperatur sehr langsam in Lösung, rascher beim Kochen. Aus der wäßrigen Lösung läßt sich durch Eindampfen bei Zimmertemperatur die p-Chlorphenylmaleinsäure in Form farbloser Krystalle ohne Krystallwasser erhalten. Schmelzpunkt 141—143° unter Umwandlung in das Anhydrid.

Umlagerung des p-Chlorphenylmaleinsäureanhydrids in p-Chlorphenylfumarsäure

Nachdem sich herausgestellt hatte, daß durch 2n-Natronlauge eine Umlagerung nicht oder wenigstens nur äußerst

langsam erfolgt, wurden 10 g des Anhydrids 20 Stunden mit 4,5 n-Natronlauge zum Sieden erhitzt. Bei der Aufarbeitung wurden 4,3 g p-Chlorphenyl-fumarsäure vom Schmp. 219° erhalten.

Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Maleinsäuremethylester

Ein ganz analog und mit den gleichen Mengen wie mit Fumarsäureester durchgeführter Versuche ergab: 7,5 g Chlorphenyl-chlorbernsteinsäureester und 9,3 g p-Chlorphenylfumar-säure. p-Chlorphenylmaleinsäureanhydrid war wiederum nicht aufzufinden.

Bei dem folgenden Versuch wurde das primäre Reaktionsprodukt ohne es zu isolieren, sofort, und zwar mit 2n-wäßriger Natronlauge verseift. Angewandt wurden 216 g Maleinsäuremethylester ($1\frac{1}{2}$ Mol) und 219,8 g p-Chloranilin ($2\frac{1}{4}$ Mol). Die Verseifung des Reaktionsproduktes erfolgte durch 2-stündiges Kochen mit 2,75 Liter 2n-Natronlauge. Die Aufarbeitung ergab: 95,1 g p-Chlorphenylfumar-säure = 28% und 60,8 g p-Chlorphenylmaleinsäureanhydrid = 19,1% d. Th. Die Trennung der beiden Substanzen ließ sich leicht mit Hilfe von Methylchlorid erzielen, in dem das Anhydrid leicht löslich, die Fumar-säure dagegen sehr schwer löslich ist.

Aus diesem Ergebnis scheint hervorzugehen, daß bei den weiter oben beschriebenen Versuchen im Laufe der Verseifung mit alkoholischer Lauge die Chlorphenylmaleinsäure vollständig in die Chlorphenylfumar-säure umgelagert wird.

Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Zimtaldehyd
 α -(p-Chlorphenyl)-zimtaldehyd, $C_6H_5.CH:C(C_6H_4Cl).CHO$

Angewandt $\frac{1}{4}$ Mol p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid und $\frac{1}{4}$ Mol Zimtaldehyd; Reaktionstemperatur 20—30°; Versuchsdauer $1\frac{1}{2}$ Stdn. Das Reaktionsgemisch wird mit Dampf destilliert und der Rückstand ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird abdestilliert und das zurückbleibende Öl zur Entfernung des Zimtaldehyds mit einer Lösung von 120 g Natriumsulfit und 35 g Natriumbicarbonat in 750 ccm Wasser 1 Stunde lang ver-rührt. Das mit Krystallen durchsetzte Öl wird mit wenig Äther verrieben und abgesogen; erhalten 9,6 g Krystalle. Aus dem

Filtrat gewinnt man durch Destillation im Hochvakuum und Behandlung des erhaltenen Öles mit Petroläther noch 10,2 g 1-(p-Chlorphenyl)-zimtaldehyd. Die vereinigten Krystalle werden aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält farblose breite Nadeln vom Schmelzp. 85—86°. Der Aldehyd löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber, nach kurzer Zeit smaragdgrün werdender Farbe¹⁾.

101,72 mg Subst.: 60,45 AgCl.

$C_{15}H_{11}OCl$ Ber. Cl 14,62 Gef. Cl 14,70

Beim Kochen mit Silberoxyd in Benzollösung entsteht die weiter oben beschriebene α -(p-Chlorphenyl)-zimtsäure vom Schmp. 181,5°.

Neben dem α -Chlorphenylzimtaldehyd entsteht in geringer Menge noch eine isomere Verbindung, die etwas schwerer löslich ist und aus Methanol in Blättchen vom Schmp. 128° krystallisiert. Sie ist in konz. Schwefelsäure sehr schwer mit gelber Farbe löslich. Ihre Konstitution konnten wir bisher nicht ermitteln.

¹⁾ Die gleiche Farbreaktion gibt auch der α -Phenylzimtaldehyd.