

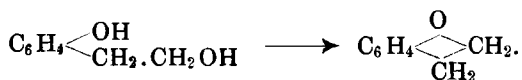
486. R. Stoermer und Fr. Göhl: Synthese des Cumarans  
(Hydrocumarons) und seiner Homologen.

(XIV. Mittheilung aus dem Cumarongebiet.)

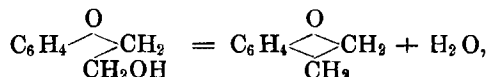
[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 17. Juli 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. Simonis.)

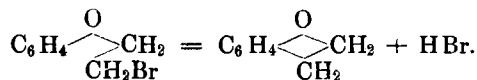
Das Hydrocumaron oder Cumaran, das nach früheren Angaben von Alexander<sup>1)</sup> durch Reduction des Cumarons mit Natrium und Alkohol erhalten werden konnte, war synthetisch bisher nur nach einer einzigen Methode zugänglich geworden, durch Wasserabspaltung des schwer gewinnbaren *o* Oxyphenyläthylalkohols<sup>2)</sup>:



Diese von R. Stoermer und Kahlert aufgefundene Synthese war naturgemäss auf Homologe nicht anwendbar, weil für die Gewinnung der homologen Phenolalkohole die dazu nothwendigen, entsprechenden Cumarone nicht in grossem Maassstabe zugänglich sind. Die verschiedenen Synthesen von Cumaronderivaten aus Phenoxyacetonen, Phenoxyacetaldehyden<sup>3)</sup> und Phenoxyessigsäuren<sup>4)</sup> legten den Gedanken nahe, dass auch Phenoxyalkohole der gleichen Condensation unterliegen könnten:



sodass auf diesem Wege Cumarane zu erhalten wären. Indessen gelang es weder mit dem Aethylenglykolphenyläther und den gebräuchlichsten wasserentziehenden Mitteln, noch mit dem Aethylenbromhydrinphenyläther nach der Friedel-Crafts'schen Synthese zum Cumaran zu gelangen:



Auch in der Naphtalinreihe waren die gleichen Versuche ohne Erfolg, obwohl nach früheren Erfahrungen gerade hier die Condensation zu Cumaronderivaten oft sehr leicht erfolgt.

Erst die Anwendung der Fittig'schen Synthese auf die Umsetzungsproducte von *o*-Bromphenolsalzen mit Aethylenbromid führte

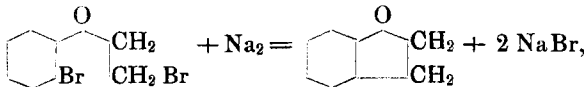
<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2409 [1892].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 1810 [1901].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 312, 237 [1900].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 33, 3177 [1900].

unter intramolekularer Condensation zu den gewünschten Verbindungen:



und zwar mit steigendem Molekulargewicht in besserer Ausbeute.

#### Darstellung der Bromäthyl-*o*-halogenphenoläther.

Diese zur Gewinnung der Cumarane notwendigen Phenoläther wurden stets so dargestellt, dass wir ein Mol.-Gew. des *o*-halogenirten Phenols (am besten eignen sich die Bromproducte) mit einem Mol.-Gew. Natriumäthylat und anderthalb bis zwei Mol.-Gew.<sup>1)</sup> Aethylenbromid in alkoholischer Lösung 4—5 Stunden am Rückflusskühler kochten, dann den Alkohol abdestillirten und den Rückstand nach dem Waschen mit Natronlauge im Vacuum fractionirten. Auf diese Weise liessen sich die stets nur in geringer Menge entstandenen, hochsiedenden Aethylenglykoldiphenyläther leicht durch Destillation trennen.

Die Eigenschaften der neuen Phenoläther seien hier kurz angegeben<sup>2)</sup>.

Bromäthyl-*o*-chlorphenoläther,  $\text{Cl} \cdot \overset{(2)}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \overset{(1)}{\text{O}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ .

Farbloses Oel, Sdp. 140—142° bei 13 mm Druck, mit Wasserdämpfen flüchtig, von schwachem Geruch. Ausbeute 35 pCt.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{OBrCl}$ . Ber. Cl 15.1, Br 33.9.

Gef. » 14.7, » 33.6.

Aethylenglykol-bis-*o*-chlorphenyläther,

$\overset{(2)}{\text{Cl}} \cdot \overset{(1)}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \overset{(1)}{\text{O}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{(2)}{\text{O}} \cdot \overset{(1)}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \overset{(2)}{\text{Cl}}$ .

Aus Alkohol krystallisirt, weisse Blättchen vom Schmp. 103—104°, leicht löslich in Aether, Ligroin, schwerer in Alkohol.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Ber. Cl 25.1. Gef. Cl 24.8.

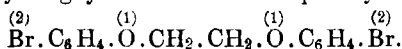
Bromäthyl-*o*-bromphenoläther,  $\text{Br} \cdot \overset{(2)}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \overset{(1)}{\text{O}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ .

Aus 40 g käuflichem, wiederholt destillirtem *o*-Bromphenol, 5.4 g Natrium, 200 ccm absolutem Alkohol und 80 g Aethylenbromid. Siedepunkt 160—162° bei 16 mm Druck. Schwach riechende, farblose Flüssigkeit, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{OBr}_2$ . Ber. Br 57.1. Gef. Br 57.6.

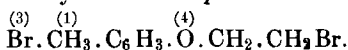
<sup>1)</sup> Dieser beträchtliche Ueberschuss erwies sich gegenüber den Angaben von Weddige, Journ. für prakt. Chem. [2] 24, 241 [1881], der den Bromäthylphenyläther zuerst darstellte, als sehr zweckmässig.

<sup>2)</sup> Genaueres siehe die Dissertation des Hrn. Fr. Göhl, Rostock 1903.

Aethylenglykol-bis-*o*-bromphenyläther,

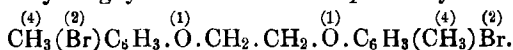
Bei der Destillation des Vorigen im Kolben zurückbleibend, mit Petroläther und Thierkohle gekocht; feine, weisse Nadeln vom Schmp. 110—111°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol und Petroläther.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}_2$ . Ber. Br 43.0. Gef. Br 42.9.

Bromäthyl-*o*-brom-*p*-kresoläther<sup>1)</sup>,

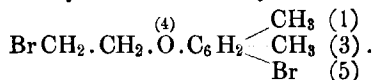
Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 172—173° bei 15 mm Druck.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{OBr}_2$ . Ber. Br 54.4. Gef. Br 54.2.

Aethylenglykol-bis-*o*-brom-*p*-kresyläther,

Bildet, aus Benzol krystallisirt, feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 156°, leicht löslich in Benzol und Aether, schwer in Petroläther, sehr schwer in Alkohol.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2$ . Ber. Br 40.0. Gef. Br 39.97.

Bromäthyl-*o*-brom-*m*-xyloläther<sup>2)</sup>,

Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 172—173° bei 13 mm Druck. Ausbeute 47 pCt.

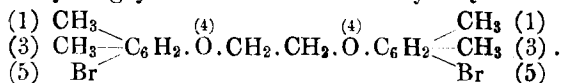
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{OBr}_2$ . Ber. Br 51.9. Gef. Br 51.7.

<sup>1)</sup> Hr. Göhl hat die nach verschiedenen Methoden darstellbaren Bromparakresole (Vogt und Henninger, diese Berichte 15, 1081 [1882]; Schall und Dralle, diese Berichte 17, 2530 [1884]; Zincke, Ann. d. Chem. 320, 302 [1902]), die bei 213—214° bzw. 218—220° sieden sollen, verglichen und gefunden, dass die anscheinend verschiedenen Producte dasselbe Phenylurethan vom Schmp. 135° geben.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{BrN}$ . Ber. Br 26.1. Gef. Br 25.86, 26.2.

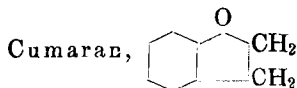
Dieses giebt, gleichgiltig von welcher Herstellung stammend, bei der Zersetzung stets ein *o*-Bromparakresol, das bei 213—214° siedet und stets ölig bleibt. Vergl. Göhl, Dissertation, Rostock 1903, S. 23.

<sup>2)</sup> Durch Bromiren von *asym.* *m*-Xylol hat zuerst Jacobsen, diese Berichte 11, 25 [1878], ein Bromxylol erhalten, dessen Constitution nicht genau bekannt war. Die Angaben von Nölting, Braun und Thesmar, diese Berichte 34, 2256 [1901], sind auf eine Anfrage des Hrn. Göhl in zwischen von Hrn. Nölting, diese Berichte 36, 656 [1903], dahin berichtet worden, dass das dort beschriebene 5-Brom-1.3-Xylol 4 mit dem 6-Brom-

Aethylglykol-bis-*o*-brom-*m*-xylenyläther,

Als Nebenproduct bei der Darstellung des vorigen erhalten. Feine, weisse Nadeln aus Petroläther. Schmp. 100°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Br}_2$ . Ber. Br 37.4. Gef. Br 37.5.



15 g Bromäthyl-*o*-bromphenoläther werden in wasserfreiem Aether mit 3 g Natrium in Drahtform in der Kälte behandelt. Nachdem das Natrium sich blau gefärbt hatte und allmählich zerfallen war, wurde die ätherische Lösung abfiltrirt, dann, da sie nach Kresol roch, mit Natronlauge gewaschen und destillirt. Das bei 180—190° übergehende, noch bromhaltige Oel wurde nochmals in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt, wonach das Product halogenfrei war. Es sott constant bei 188—190° und zeigte die charakteristischen Färbungen mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid<sup>1)</sup>. Im Destillationskolben hinterblieb ein nicht unbeträchtlicher, allmählich erstarrender Rückstand. Das spec. Gewicht war bei 19° = 1.0571, der Brechungsindex  $n_D = 1.5420$  bei 19°.

Molekularrefraction. Ber. M 35.64. Gef. M 35.23.

Die Ausbeute betrug 10 pCt.

0.1158 g Subst.: 0.3388 g  $\text{CO}_2$ , 0.0674 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ . Ber. C 80.0, H 6.7.

Gef. » 79.8, » 6.5.

Auch der Bromäthyl-*o*-chlorphenoläther gab nach der gleichen Methode Hydrocumaron, doch in noch geringerer Ausbeute.

1.3-Xylenol-4 (loc. cit., S. 2254) verwechselt worden war. Hr. Göhl hat das reine 5-Brom-1.3-Xylenol-4 erstens durch Bromiren von *asymm. m*-Xylenol in Eisessig und dann aus dem seiner Constitution nach sicher bekannten 5-Brom-1.3-Xylidin-4 (vergl. E. Fischer und Windaus, diese Berichte 33, 1971 [1900]) dargestellt. Beide sieden bei 228—230° und schmelzen bei 4—5°, sind also identisch.

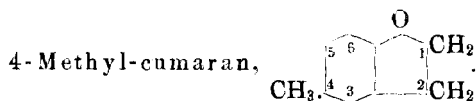
$\text{C}_8\text{H}_9\text{OBr}$ . Ber. Br 39.8. Gef. Br 39.7, 39.7.

Beide geben das gleiche Phenylurethan vom Schmp. 138—139°, feine, weisse Krystalle aus Ligroin.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{BrN}$ . Ber. Br 24.9. Gef. Br 25.1.

Vergl. die Dissertation von Göhl, S. 30.

<sup>1)</sup> Alexander, diese Berichte 25, 2409 [1892]; R. Stoermer und Kahlert, diese Berichte 34, 1811 [1901].



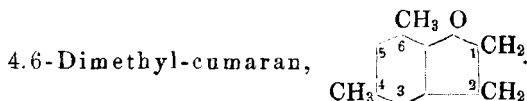
Je 10 g Bromäthyl-*o*-brom-*p*-kresoläther wurden in einer Lösung von ca. 10 ccm wasserfreiem Aether mit 1.6 g Natrium 48 Stunden in der Kälte behandelt. Danach wurde wie oben verfahren und der Aetherrückstand destillirt. Bei ca. 210° ging ein stark aromatisch riechendes Oel über, während der grössere, im Kolben verbleibende Rückstand erstarrte. Auch hier musste das Oel noch mehrere Tage mit Natrium behandelt werden, um ein völlig bromfreies Product zu erhalten. Das reine Methylcumaran, das in einer Ausbeute von 14 pCt. erhalten wurde, siedet bei 210—211° und zeigt einen stark anhaftenden, pfefferminzähnlichen Geruch. Die Färbungen mit Eisenchlorid-Schwefelsäure sind die gleichen wie beim Cumaran. Das spec. Gewicht ist bei 19° = 1.042, der Brechungsindex  $n_D = 1.5385$  bei 19°.

Molekularrefraction. Ber. M 40.25. Gef. M 39.83.

0.1146 g Subst.: 0.3376 g CO<sub>2</sub>, 0.0740 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 80.6, H 7.5.

Gef. » 80.3, » 7.2.



Bromäthyl-*o*-bromxylenoläther liefert unter den gleichen Bedingungen wie oben dieses Dimethylcumaran in einer Ausbeute von 22 pCt. Es besitzt einen durchdringenden, aromatischen Geruch, der angenehmer ist als der des Cumarans, und giebt mit concentrirter Schwefelsäure und wenig Eisenchlorid ebenfalls eine dunkel orange-rothe Färbung. Wie bei den niederen Homologen, tritt auch die violette Zone auf beim Schichten von concentrirter Schwefelsäure unter eine mit wenig Eisenchlorid angeschüttelte Suspension des Cumarans in wenig Wasser.

Das spec. Gewicht war bei 19° = 1.029, der Brechungsindex  $n_D = 1.5340$  bei 19°.

Molekularrefraction. Ber. M 44.71. Gef. M 44.43.

0.1164 g Subst.: 0.3462 g CO<sub>2</sub>, 0.0839 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 81.1, H 8.1.

Gef. » 81.1, » 8.1.

Ueber die weiteren Umsetzungen der Bromäthyl-Phenoläther speciell mit Acetessigester u. a. wird später berichtet werden.

Rostock, Juli 1903.