

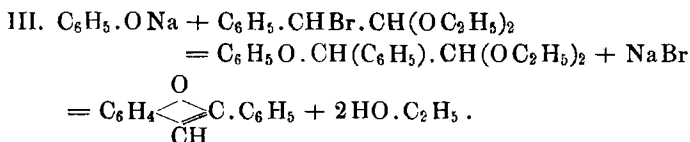
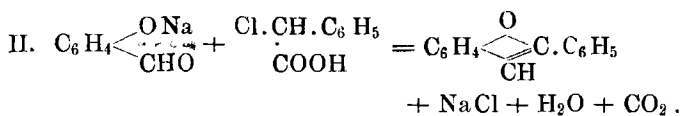
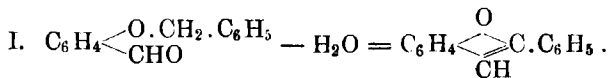
675. R. Stoermer: Ueber phenylirte Cumarone.

(Mittheilung²⁾ aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.)

[XV. Mittheilung aus dem Cumarongebiet.]

(Eingegangen am 12. November 1903.)

Zur Darstellung im Furankern phenylirter Cumarone boten sich verschiedene Wege dar. 1-Phenylcumaron könnte nach folgenden Methoden gewonnen werden:



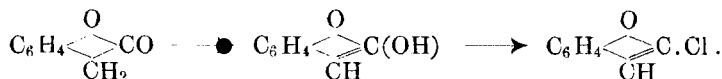
Der Salicylaldehydbenzyläther (I) liess sich auf keine Weise (nach Versuchen von M. Helbig¹⁾) in 1-Phenylcumaron überführen, er erwies sich allen üblichen Condensationsmitteln gegenüber resistent. Erst mit Hülfe von metallischem Natrium gelang es (vergl. die unten folgenden Versuche von M. Reuter), einen Ringschluss herbeizuführen, freilich nur unter gleichzeitiger Hydrirung des Furankerns. Die Ausführbarkeit der Gleichung III scheiterte daran, dass es Hrn. Reuter nicht gelang, das Acetal des Phenylacetaldehyds glatt in Phenylbromacetal überzuführen, dagegen liess sich Gleichung II realisiren, indem man sich der von mir mit Hrn. Helbig²⁾ verbesserten Rössing'schen Synthese³⁾ bediente.

Für die Gewinnung des 2-Phenylcumarons lag es am nächsten, entsprechend der Bildung von 2-Methylcumaron aus Phenoxyaceton, aus dem leicht erhältlichen Phenoxyacetophenon Wasser abzuspalten. Die dahin zielenden Versuche von R. Stoermer und P. Atenstädt⁴⁾ verliefen aber völlig ergebnisslos.

Es war früher von R. Stoermer und K. P. Grälert⁵⁾ beobachtet worden, dass das Lacton der *o*-Oxyphenylelessigsäure durch

¹⁾ Dissertation, Rostock 1899, vergl. Ann. d. Chem. 312, 322 [1900].²⁾ loc. cit.³⁾ Diese Berichte 17, 3000 [1884].⁴⁾ Diese Berichte 35, 3561 [1902].⁵⁾ Ann. d. Chem. 313, 85 [1900].

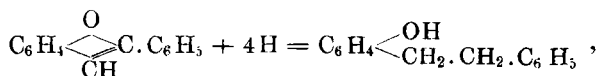
Phosphoroxychlorid in 1-Chlorcumaron übergeführt werden kann, indem es, wie für Lactone bisher wohl nicht bekannt war, in einer Hydroxylnebenform reagirt:



Die gleiche Reaction sollte auf weitere Lactone ausgedehnt werden, und nach den unten mitgetheilten Versuchen des Hrn. Reuter gelingt es auch leicht, das Lacton der *o*-Oxydiphenyllessigsäure, das nach Bistrzycki und Flatau¹⁾ bequem zugänglich geworden ist, in 1-Chlor-2-Phenylcumaron überzuführen:



Während das Chlorcumaron sich nur in geringer Menge bildet, entsteht das Chlorphenylcumaron in sehr guter Ausbeute; aber wie die Versuche zeigten, gelingt es nun nicht, die Verbindung zu entchlören und so zum 2-Phenylcumaron zu gelangen. Das einzige Reductionsmittel, das überhaupt einwirkt, Natrium und Alkohol, bewirkt sofort auch eine Hydrirung des Furankerns. Nach den Untersuchungen von Alexander²⁾ wird Cumaron durch dieses Reductionsmittel leicht in Hydrocumaron übergeführt, während nur zum kleinsten Theil unter Ringspaltung *o*-Aethylphenol entsteht. Das 1-Chlor-2-Phenylcumaron wird nun selbst durch einen grossen Ueberschuss von Natrium nicht zu einem Phenol aufgespalten (ebenso wenig natürlich das 2-Phenylhydrocumaron), und durch dieses Verhalten unterscheidet es sich scharf vom 1-Phenylcumaron, bei dessen Reduction mit Natrium und Alkohol fast nur das entsprechende Phenol (*o*-Oxydibenzyl) entsteht:



während von der Hydroverbindung nur sehr geringe Mengen zu isoliren sind.

Die Anwendung von Jodwasserstoffsäure auf 2-Phenylhydrocumaron hätte nach den Untersuchungen von Baeyer und Seuffert³⁾ zum *o*-Oxydiphenyläthan führen können. Die genannten Forscher geben an, dass, während die Aufspaltung des Cumarons zum *o*-Aethylphenol auf diesem Wege leicht gelingt, die gleiche Aufspaltung bei

¹⁾ Diese Berichte 28, 989 [1895]; diese Berichte 30, 124 [1897].

²⁾ Diese Berichte 25, 2409 [1892].

³⁾ Diese Berichte 34, 52 [1901].

ihrem im Furankern methylirten Cumaron allerdings nicht von Erfolg begleitet war. Hr. Reuter hat nach den unten mitgetheilten Beobachtungen aus dem 2-Phenylcumaran ein Phenol erhalten, das er seiner Zusammensetzung nach für das gesuchte, bisher nicht bekannte *o*-Oxydiphenyläthan hielt, und daneben in sehr kleiner Menge einen Kohlenwasserstoff, den er aber wegen zu geringer Substanzmenge nicht identificiren konnte. Die später von mir in Gemeinschaft mit Hrn. O. Kippe (vergl. die zweitnachfolgende Abhandlung) wieder aufgenommenen Versuche haben dargethan, dass das von uns später synthetisch dargestellte *o*-Oxydiphenyläthan nicht mit dem Reuter'schen Phenol identisch ist, und dass der Kohlenwasserstoff Phenylnaphtalin darstellt, das nach einer verwickelten Reaction entsteht. Es erfolgt somit die Einwirkung von Jodwasserstoff auf das hier gleichfalls im Furankern substituirte Cumaron auch ganz anders, als vielleicht von vorn herein zu erwarten war.

Im Nachfolgenden gebe ich einen kurzen Auszug aus der schon vor zwei Jahren abgeschlossenen Arbeit Reuter's.

Ueber die Darstellung und Reduction phenylirter Cumarone.

Von M. Reuter.

Wenn man Phenylchloroessigsäure und Salicylaldehyd mit Natronlauge in der Silberschale langsam erwärmt und einige Zeit auf 70° hält, so entstehen bereits geringe Mengen von 1-Phenylcumaron. Bei weitem bessere Ergebnisse erhält man folgendermassen: 3.6 g Salicylaldehyd werden mit 6 g Phenylchloroessigsäure und 2.9 g Natronhydrat in einem Gemisch von 8 g Wasser und 14 g Alkohol gelöst und die Mischung neun Stunden auf ca. 195° im Schiessrohr erhitzt. Der weissgelbe oder braune Rohrinhalt wird aus alkalischer Lösung mit Wasserdämpfen destillirt, wobei reichliche Mengen des schon im Kühlrohr erstarrenden Phenylcumarons übergeben. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man silberglänzende Blättchen, die schwach nach Hyazinthen riechen. Ausbeute bis 14 pCt. des angewandten Salicylaldehyds.

0.1495 g Sbst.: 0.4749 g CO₂, 0.0710 g H₂O. — 0.1168 g Sbst.: 0.3705 g CO₂, 0.0551 g H₂O.

C₁₄H₁₀O. Ber. C 86.60, H 5.15.

Gef. » 86.63, 86.5, » 5.3, 5.2.

Die als Zwischenproduct entstehende *o*-Aldehydphenoxyphenyl-essigsäure wurde in diesem Falle nicht erhalten. Das 1-Phenylcumaron schmilzt bei 120—121°, entfärbt Bromwasser und giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine sehr charakteristische, citronengelbe

bis gelbgrüne Färbung, die beim Stehen grasgrün wird, beim Erwärmen aber verschwindet und einer blauen Fluorescenz Platz macht, wobei meist eine mattrothe Färbung der Flüssigkeit beobachtet wird.

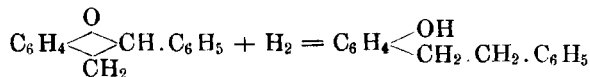
In ganz analoger Weise wurde aus dem leicht zugänglichen Bromsalicylaldehyd, allerdings in schlechterer Ausbeute, das 4-Brom-1-Phenylcumaron vom Schmp. 148° erhalten.

$C_{14}H_9OBr$. Ber. C 61.5, H 3.3, Br 29.3.

Gef. » 61.4, » 3.7, » 29.3.

Löst man 0.4 g Phenylcumaron in 5 g absolutem Alkohol, giesst die siedende Lösung auf 2.5 g in kleine Stücke geschnittenes Natrium und unterhält die Reaction durch Nachgiessen von heissem Alkohol und Erwärmen, so lässt sich aus der alkalischen Flüssigkeit durch Wasserdämpfe ein Oel abblasen, das in der Hauptsache aus 1-Phenylhydrocumaron besteht. Um es von noch unverändertem, nicht angegriffenem Phenylcumaron zu befreien, wird es mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und das nach einiger Zeit auf Wasserzusatz ausfallende, gelbliche Oel nochmals mit Wasserdämpfen behandelt. Nunmehr erstarrt es meist in einer starken Kältemischung zu weissen Krystallen vom Schmp. 32°. Ausbeute gering. Eine Analyse konnte wegen zu geringer Substanzmenge nicht ausgeführt werden, doch scheint die Verbindung identisch zu sein mit dem unten beschriebenen 1-Phenylcumaran, das aus Salicylaldehydbenzyläther gewonnen wurde.

Säuert man die im Destillationskolben verbliebene alkalische Lösung an und destillirt wieder mit Wasserdämpfen, so geht eine milchige Flüssigkeit über, aus der sich schnell erhebliche Quantitäten weisser Krystalle ausscheiden, die, aus Alkohol umkrystallisirt, weisse Blättchen vom Schmp. 83.5° ergeben. Ausbeute 73 pCt. der Theorie. Die Verbindung hat Phenolcharakter und stellt das *o*-Oxydibenzyl dar:



Es riecht diphenylmethanähnlich und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

0.1019 g Sbst.: 0.3165 g CO_2 , 0.0663 g H_2O . — 0.1326 g Sbst.: 0.4122 g CO_2 , 0.0855 g H_2O .

$C_{14}H_{14}O$. Ber. C 84.85, H 7.1.

Gef. » 84.7, 84.8, » 7.2, 7.2.

1-Phenylhydrocumaron (1-Phenylcumaran).

Nach den Versuchen von M. Helbig¹⁾ liess sich durch die üblichen Condensationsmittel der Salicylaldehydbenzyläther²⁾ auf keine

¹⁾ Dissertation, Rostock 1899.

²⁾ Ann. d. Chem. 148, 24 [1868].

Weise zum 1-Phenylcumaron condensiren. Bei der Anwendung von metallischem Natrium in fein granulirter Form lässt sich aber die Ccondensation herbeiführen, unter gleichzeitiger Hydrirung des Furanringes.

0.4 g unter heissem Xylol fein granulirtes Natrium wurden, mit wenig wasserfreiem Aether bedeckt, mit 4 g Benzyläthersalicylaldehyd versetzt und nach dem vorsichtigen Verjagen des Aethers am besten im Wasserstoffstrom vorsichtig auf dem Drahtnetz über kleiner Flamme erhitzt. Die Reaction geht meist heftig und plötzlich, oft unter Feuererscheinung und starker Verkohlung, vor sich. Mit dem Erhitzen wird erst beim Nachlassen der Reaction fortgefahren, bis alles Natrium verbraucht ist. Der Kolben wird dann zerschlagen und das Reactions-gemisch der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei eine trübe, Oeltröpfchen enthaltende Flüssigkeit übergeht, aus der das Phenylhydrocumaron sich grossentheils krystallinisch ausscheidet. Zur Befreiung von etwa unangegriffenem Aldehyd kocht man die erhaltene Substanz einige Stunden mit salzsaurem Hydroxylamin und alkoholischem Kali und unterwirft diese Lösung nochmals der Destillation mit Wasserdämpfen. Das dabei krystallinisch erstarrende Destillationsproduct besitzt einen schwach aromatischen Geruch, schmilzt bei 32—33° und verhält sich sehr ähnlich dem oben bei der Reduction des 1-Phenylcumarons erhaltenen Körper. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt kaum eine schwache Gelbfärbung.

0.0825 g Sbst.: 0.2589 g CO₂, 0.0477 g H₂O. — 0.1236 g Sbst.: 0.3898 g CO₂, 0.0676 g H₂O.

C ₁₄ H ₁₂ O.	Ber. C 85.7,	H 6.12.
	Gef. » 85.6, 86.0,	» 6.42, 6.08.
C ₁₄ H ₁₀ O.	Ber. » 86.6,	» 5.15.

Die erhaltenen Mengen waren für eine weitere Reduction zu *o*-Oxydibenzyl leider zu klein.

1-Chlor-2-Phenylcumaron.

Zur Bereitung dieser Verbindung wird das nach Bistrzycki und Flatau dargestellte *o*-Oxydiphenyllessigsäurelacton (15 g = 1 Mol.) mit einem Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid (11 g) im zugeschmolzenen Rohr langsam auf 135° erhitzt und 9 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Beim Oeffnen der Rohre, die eine dicke, dunkelgrüne Flüssigkeit enthalten müssen, ist starker Druck vorhanden. Der Rohrinhalt wird zur Aufarbeitung mit Wasser versetzt und aus stark alkalischer Lösung mit Wasserdämpfen übergetrieben, oder zweckmässiger, weil das Verfahren sehr lange Zeit beansprucht, alkalisch gemacht und mehrfach ausgeäthert. Die ätherische Lösung, die stets sehr stark blau

fluorescirt, wird über Chlorecalcium getrocknet und im Vacuum destillirt. Der bei 13 mm Druck zwischen 175° und 185° übergehende Antheil enthält die Chlorverbindung, die bei nochmaliger Destillation unter 13 mm Druck constant bei 179° (corr.), unter 18 mm bei 191° siedet. Die Fluorescenz verschwindet fast völlig nach dem Destilliren. Das Oel erstarrt selbst bei sehr langem Stehen in einer starken Kältemischung nie, besitzt einen schwachen, aber eigenartigen Geruch und giebt mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte eine prächtig orangegelbe Färbung, die beim Erhitzen verschwindet; die Lösung nimmt aber dabei allmählich wieder eine schwach weinrothe Färbung an. Ausbeute 65—72 pCt. der Theorie.

0.3635 g Sbst.: 0.2274 g AgCl. — 0.1674 g Sbst.: 0.4509 g CO₂, 0.0616 g H₂O.

C₁₄H₉OCl. Ber. C 73.5, H 3.9, Cl 15.5.

Gef. » 73.5, » 4.1, » 15.5.

Das Chlor ist sehr fest gebunden, und eine Entziehung desselben gelingt weder mit Natriumamalgam, noch mit Zinkstaub und Eisessig, noch mit Zink und alkoholischer Salzsäure¹⁾. Allein Natrium und Alkohol wirken ein, und zwar, wie verschiedene Versuche ergaben, nur unter Bildung von

2-Phenyl-hydrocumaron (2-Phenylcumaran).

13 g in kleine Stücke geschnittenes Natrium wurden mit einer siedenden Lösung von 6.6 g Chlorphenylcumaron in 50 g absol. Alkohol übergossen. Durch Nachgiessen von Alkohol und zeitweiliges Erwärmen wird die Reaction zu Ende geführt. Man versetzt dann mit Wasser, zieht mehrfach mit Aether aus und destillirt den hellgelben Aetherrückstand im Vacuum. Das Phenylcumaran, das keine Chlorreaction mehr giebt und sich schon durch seinen diphenylmethanähnlichen Geruch deutlich von der Chlorverbindung unterscheidet, siedet unter 14 mm Druck bei 167° (corr.) und bildet so ein wasserklares, stark lichtbrechendes Oel, das beim Abkühlen schnell zu harten Krystallen vom Schmp. 38.5° erstarrt. Die Verbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in derben, weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln und besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen. Ausbeute bis zu 94 pCt. der Theorie.

0.2394 g Sbst.: 0.7535 g CO₂, 0.1318 g H₂O. — 0.1668 g Sbst.: 0.5249 g CO₂, 0.0876 g H₂O. — 0.1683 g Sbst.: 0.5277 g CO₂, 0.0968 g H₂O.

C₁₄H₁₀O. Ber. C 86.6, H 5.15.

(Phenylcumaron).

C₁₄H₁₂O. Ber. C 85.71, H 6.12.

(Phenylcumaron) Gef. » 85.84, 85.82, 85.51, » 6.12, 5.84, 6.30.

¹⁾ Vergl. Baeyer und Seuffert, diese Berichte 34, 50 [1901].

Dass hierin die reine Hydroverbindung vorliegt, ergibt sich daraus, dass verdünnte Permanganatlösung in der Kälte nicht verändert wird, und dass mit concentrirter Schwefelsäure zunächst garkeine, nach längerem Stehen eine ganz schwach gelbliche Färbung auftritt, während die ungesättigten Verbindungen dieser Reihe sich sonst in der Kälte schon intensiv damit färben¹⁾. Concentrirte Schwefelsäure und etwas Eisenchlorid geben eine braungrüne Färbung, die nach längerem Stehen schmutzig grün wird.

Der alkalische Ablauf vom ätherischen Auszug des Cumarans giebt beim Ansäuern keine Phenolabscheidung, es hat also keine Ringsprengung stattgefunden.

2-Phenyl-cumaran und Jodwasserstoff.

Erhitzt man das 2-Phenylcumaran mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.7) 6 Stunden am Rückflusskühler, verdünnt dann mit Wasser, schüttelt zwei Mal mit Aether aus und wäscht die ätherische Lösung mit Bisulfit und Bicarbonat, bis kein Jod mehr im Waschwasser nachzuweisen ist²⁾, so hinterbleibt nach dem Entfernen des Aethers ein gelbbraunes, intensiv nach Phenol riechendes Oel, das mit alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub erst in der Kälte, dann in der Wärme behandelt wurde. Das dabei erhaltene Oel wurde in alkalischer Lösung mit Wasserdämpfen behandelt, wobei ein krystallinischer Körper überging (A). Der alkalische Rückstand ergab nach dem Ansäuern bei dem gleichen Verfahren neben gewöhnlichem Phenol eine bei 63° schmelzende Verbindung in geringer Menge, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Der Körper hatte den Charakter eines Phenols, gab auf Eisenchlorid keine Färbung und besass die Zusammensetzung des erwarteten Oxydiphenyläthans³⁾.

0.1086 g Subst.: 0.3375 g CO₂, 0.0716 g H₂O.

C₁₄H₁₄O. Ber. C 84.85, H 7.1.

Gef. » 84.76, » 7.3.

¹⁾ Vergl. die Angaben über das 2-Phenylcumaron in der zweitnachfolgenden Abhandlung von R. Stoermer und O. Kippe.

²⁾ Vergl. Baeyer und Seuffert, diese Berichte **34**, 52 [1901].

³⁾ Dass in dem Phenol nicht das erwartete *o*-Oxydiphenyläthan vorlag, ist in der Einleitung bereits auseinandergesetzt, und es ist wahrscheinlich, dass die obige Behandlung des Einwirkungsproductes der Jodwasserstoffsäure mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure die Bildung dieses Körpers nicht herbeigeführt hat, sondern dass er seine Entstehung einer noch nicht zu übersehenden Reaction verdankt.

Stoermer.

Das Phenylurethan, aus Benzol und Alkohol umkrystallisirt, schmolz bei 139^o.

$C_{21}H_{19}O_2N$. Ber. C 79.5, H 5.99.
Gef. » 79.4, » 6.1.

Die alkaliunlösliche Verbindung A, die nur in sehr geringer Menge auftrat, schmolz bei 93^o; ihre Constitution konnte aus Mangel an Substanz nicht aufgeklärt werden¹⁾.

Rostock, October 1903.

676. R. Stoermer: Ueber Phosphortribromid als Reductionsmittel²⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 12. November 1903.)

Wie früher von R. Stoermer und K. P. Grälert³⁾ festgestellt war, geht das Lacton der *o*-Oxyphenylelessigsäure durch Behandeln mit Phosphoroxychlorid in 1-Chlorcumaron über, und R. Stoermer und B. Kahlert⁴⁾ konnten auf demselben Wege mit Hülfe von Phosphoroxybromid das 1-Bromcumaron synthetisch gewinnen. Wie in der vorigen Abhandlung mitgetheilt wurde, lässt sich mit noch viel besserer Ausbeute das *o*-Oxydiphenylelessigsäurelacton von Bistrzycki und Flatau⁵⁾ durch Phosphoroxychlorid in 1-Chlor-2-Phenylcumaron überführen. Aus bestimmten Gründen lag mir daran, auch das entsprechende, in der 1-Stellung gebromte Phenylcumaron zu erhalten; als aber der betreffende Versuch auf meine Veranlassung von Hrn. O. Kippe mit Phosphoroxybromid angestellt wurde, versagte die Reaction bei dem phenylirten Lacton völlig. Er erhielt ein einziges Mal eine etwas grössere Quantität eines Oeles, das aber nur einen sehr geringen Bromgehalt aufwies und von ihm bei späterer Gelegenheit zu-

¹⁾ Die von Hrn. Reuter ausgeführte Analyse schien auf die Formel $C_{14}H_{14}$ hinzudeuten. Die ausserordentliche Schwerverbrennlichkeit des Kohlenwasserstoffs, der später von R. Stoermer und O. Kippe als Phenylnaphtalin erkannt wurde (vergl. die zweitnachfolgende Abhandlung), macht dies begründlich; vergl. die diesbezüglichen analogen Angaben von Zincke und Breuer, Ann. d. Chem. 226, 26 [1884].

²⁾ Vortrag, gehalten am 22. September auf der Naturforscherversammlung zu Kassel.

³⁾ Ann. d. Chem. 313, 85 [1900]. ⁴⁾ Diese Berichte 35, 1635 [1902]

⁵⁾ Diese Berichte 28, 989 [1895]; 30, 124 [1897].