

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].

fällig als der Hauptsache nach aus 2-Phenylcumaron bestehend erkannt wurde, das in seiner bei gewöhnlicher Temperatur öligen Modification vorlag und beim Impfen mit einem Krystall der hochschmelzenden Form fast völlig zu dieser erstarrte. (Vergl. die folgende Abhandlung.)

Das Auftreten dieses im Vergleich zu dem Lacton um ein Sauerstoffatom ärmeren Phenylcumarons, das inzwischen auf anderem Wege synthetisch erhalten wurde, konnte nur einem Reductionsprocess seine Entstehung verdanken, und es drängte sich mir der Gedanke auf, dass aus Phosphorpentabromid durch Dissociation entstehendes Phosphortribromid oder etwa zufällig dem Oxybromid beigemengtes Tribromid diese Reduction bewirkt habe. Ein entsprechender Versuch bestätigte diese Annahme völlig, denn 10 g des Oxydiphenyleessigsäurelactons, mit 30 g PBr_3 auf 200° im Oelbade erhitzt, ergaben bei der Wasserdampfdestillation aus alkalischer Lösung ca. 1.5 g bromfreies 2-Phenylcumaron, während aus dem Alkali ca. 6 g Lacton wiedergewonnen wurden.

Bei den öfters wiederholten Versuchen wurden meist an den Wandungen des Kolbens gelbe bis rothe Partikelchen wahrgenommen (wahrscheinlich Phosphor), einmal schied sich beim Abdestilliren des überschüssigen Phosphortribromides Phosphor aus, und beim Eingiessen des Reactionsgemisches in die Natronlauge wurde fast stets der Geruch nach Phosphorwasserstoff bemerkbar.

Die Identificirung des Phenylcumarons konnte am besten durch die Umwandlung der beiden verschieden schmelzenden Modificationen in einander vorgenommen werden. (Vergl. folgende Abhandlung.)

Diese eigenartige, Sauerstoff herausnehmende Wirkung des Phosphortribromides erinnerte an die analoge bekannte Reaction des Phosphor-pentasulfides, das nach Andreocci¹⁾ Pyrazolone in Pyrazole überführt, und in der That konnte, wie Hr. Kippe feststellte, aus dem Lacton durch das Pentasulfid leicht das gleiche 2-Phenylcumaron gewonnen werden, wenn auch nicht in so reinem Zustande.

Dies gab Veranlassung, auch die Wirkung des Phosphortribromids an einer Reihe von anderen Verbindungen zu studiren, welche die gleiche Atomgruppierung $CO.CH_2$ enthielten, die dabei in $CH:CH$ übergehen musste.

Erhitzt man Desoxybenzoïn mit der doppelten Menge Phosphortribromid im Rohr auf ca. 200° und destillirt dann das mit Alkali versetzte Reactionsproduct mit Wasserdampf, so erhält man ein krystallinisches Product, das eine ölige Beimengung enthält und schwache Bromreaction giebt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus reinem Alkohol erhält

¹⁾ Diese Berichte 24, Ref. 204, 648 [1891].

man schliesslich weisse, glänzende Blättchen vom Schmp. 124° , die halogenfrei sind und nach dem Schmelzpunkt Stilben darstellen. Die Ausbeute war klein.

Auch die Pyrazolone lassen sich so, zum Theil leicht und mit guter Ausbeute, in Pyrazole überführen.

Während das 1-Phenyl-3-methylpyrazolon, mit der doppelten Menge Phosphortribromid im offenen Gefäss auf 200° erhitzt, fast nur Brompyrazol ergibt, wie schon Michaelis und Behn¹⁾ gefunden haben, erhielt ich nach Erhitzen auf $210-220^{\circ}$ im zugeschmolzenen Rohr beim Destilliren des zum Theil schwarzen Rohrinhaltes mit Wasserdämpfen sofort krystallinisches, bromfreies Phenylmethylpyrazol vom Schmp. 35° , das nach einmaliger Destillation bei 37° schmolz. 10 g Pyrazolon lieferten 3 g Pyrazol, in einem anderen Falle 45 pCt. Ausbeute. Das Pyrazol ist mit Phosphorpentasulfid nicht in so reinem Zustande zu erhalten.

15 g 1.3-Diphenylpyrazolon lieferten, mit 20 g Phosphortribromid zwölf Stunden auf $180-200^{\circ}$ erhitzt, sofort reines, bromfreies 1.3-Diphenylpyrazol vom Schmp. $84-85^{\circ}$, das durch directes Ausäthern des alkalisch gemachten Rohrinhaltes und Destillation gewonnen wurde. Die Ausbeute betrug 85 pCt. der Theorie.

Auch auf stickstoffhaltige Verbindungen mit der Atomgruppierung .NH.CO . habe ich die Reaction ausgedehnt und zuerst das Carbostryl herangezogen, das zunächst im Rohr bei $170-180^{\circ}$ ein Gemisch von α -Bromchinolin und Chinolin ergab. Beim Erhitzen auf 200° dagegen und höher wurden aus 5 g Carbostryl etwa 1.1 g Chinolin vom Sdp. $235-237^{\circ}$ erhalten, das kaum Halogenreaction erkennen liess. Das daraus dargestellte Chinolinbichromat schmolz bei $167-168^{\circ}$, während das aus synthetischem Chinolin dargestellte Bichromat am selben Thermometer den gleichen Schmelzpunkt zeigte. Das Pikrat hatte den Schmp. $200-201^{\circ}$, statt wie angegeben 202° .

Das Succinanil, das die Atomgruppierung $\text{.CO.CH}_2\text{.N}$ enthält und *N*-Phenylpyrrol ergeben sollte, verharzte schon bei niedriger Temperatur völlig, wie Hr. Martinsen hier feststellte.

Weitere stickstoffhaltige Verbindungen sollen demnächst herangezogen werden.

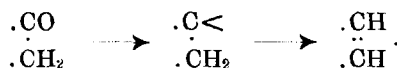
Was die Wirkungsweise des Phosphortribromids anlangt, so konnte man daran denken, dass in den betreffenden Verbindungen ein Hydroxyl durch Brom und dieses dann unter dem Einfluss von Bromwasserstoff und Phosphor durch Wasserstoff ersetzt worden sei. Nach den Untersuchungen von Michaelis und Behn²⁾ gehen ja die Pyrazolone durch Phosphoroxybromid und auch durch Phosphortribromid,

¹⁾ Diese Berichte 33, 2603 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 33, 2603 [1900].

bei Letzterem mit geringerer Ausbeute, in Brompyrazole über, und es ist dabei auch das Auftreten von »reichlichen Mengen amorphen Phosphors« bemerkt worden. Auch Bromwasserstoff wird stets beobachtet. Bei den höheren Temperaturen meiner Versuche habe ich auch fast stets den Geruch von Phosphorwasserstoff wahrgenommen, wenn das Reactionsproduct in Natronlauge eingetragen wurde.

Von diesem Gesichtspunkte aus erinnert die Reaction lebhaft an die bekannte Baeyer'sche Ueberführung von Isatin in Indigo ¹⁾ mit Hülfe von Phosphortrichlorid und etwas Phosphor, wobei intermediär auch Isatinchlorid entsteht.

Bei der zur Umsetzung aber nöthigen hohen Temperatur tritt die reducirende Wirkung des Phosphortribromides sehr stark in den Vordergrund, und aus dem *o*-Oxydiphenylelessigsäurelacton konnte auch bei niedrigerer Temperatur ein Bromphenylcumaron überhaupt nicht erhalten werden. Man kann daher auch geneigt sein, sich die Reaction als nach folgendem Schema verlaufend vorzustellen:



Das Gleichgewicht in dem System würde somit durch Zuwanderung von benachbartem Wasserstoff und Auftreten einer Doppelbindung hergestellt werden. Ist diese Auffassung richtig, so müsste, wenn man die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Methyle ersetzt, eine Methylwanderung zu Stande kommen. Geeignet für diesen Versuch erschien das 1-Phenyl-3.4-trimethylpyrazolon, das in das 1-Phenyl-3.4.5-trimethylpyrazol ²⁾ übergehen müsste:



Von verschiedenen Versuchen in dieser Richtung führte folgender zum Ziel. 19 g des Pyrazolons wurden mit 30 g Phosphortribromid 10–12 Stunden auf ca. 180° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde in Wasser eingetragen und das Pyrazol aus alkalischer Lösung mit Wasserdämpfen übergetrieben. Es stellte ein hellgelbes, angenehm riechendes, völlig bromfreies ³⁾ Oel dar (3.5 g), dessen Siedepunkt bei der zweiten Destillation bei 285–290° lag (F. i. D.). Der Siedepunkt des

¹⁾ Diese Berichte **3**, 514 [1870].

²⁾ L. Knorr und C. Jochheim, diese Berichte **36**, 1275 [1903].

³⁾ Bei anderen Versuchen wurden auch bromhaltige Oele erhalten.

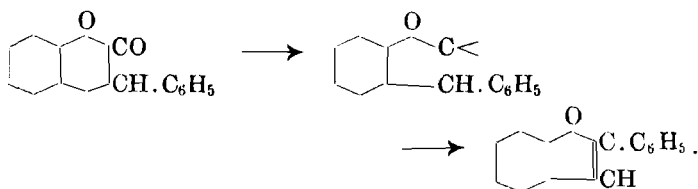
Pyrazols liegt nach Posner ¹⁾ bei 278—280° unter 768 mm Druck, nach Knorr und Jochheim ²⁾ bei 287—290° (Faden ganz im Dampf) unter 750 mm Druck. Die Schmelzpunkte einiger Salze fielen zwar nicht vollständig zusammen mit den von den beiden letzteren Forschern angegebenen, doch differiren auch deren Angaben mit denen von Posner. Den Schmelzpunkt des Platinsalzes fand ich bei 192.5° (K. und J. 195—196°), den des Goldsalzes bei 143° (K. und J. 133°), doch scheint mir die Stickstoffbestimmung keinen Zweifel daran zu lassen, dass drei Methylene in der Verbindung vorhanden sind.

$C_{12}H_{14}N_2$. Ber. N 15.1. Gef. N 15.4, 15.5 ³⁾.

$C_{11}H_{12}N_2$. Ber N 16.3.

Die Versuche sollen demnächst wiederholt werden.

Eine ganz analoge Umlagerung beobachtete ich gemeinsam mit Hrn. O. Kippe bei dem oben genannten *o*-Oxydiphenylelessigsäurelacton. Dies giebt nämlich nicht nur das erwähnte 2-Phenylcumaron, sondern beim Erhitzen mit Phosphortribromid im geschlossenen Rohr auf 200—220° neben dem Ersteren auch das bei 120° schmelzende 1-Phenylcumaron. (Vergl. die folgende und vorhergehende Abhandlung.) Die Wanderung des schwerer beweglichen Phenyls an die freigeordnete Valenz findet offenbar nur unter Druck und bei höherer Temperatur statt:



Die Einzelheiten des Versuchs werden in der folgenden Abhandlung genau wiedergegeben werden; hier sei nur erwähnt, dass die Identität mit dem 1-Phenylcumaron sicher durch die glatte Ueberführung in *o*-Oxydibenzyl dargethan werden konnte.

Dass es sich bei dieser Reaction nicht um eine secundäre Umlagerung des 2-Phenylcumarans in das 1-Phenylcumaron handelt, entsprechend der bekannten Umlagerung, die nach E. Fischer und Th. Schmidt⁴⁾ das β -Phenylindol beim Erhitzen mit dem seine Bildung herbeiführenden Chlorzink in das α -Phenylindol erleidet geht daraus

¹⁾ Diese Berichte 34, 3982 [1901].

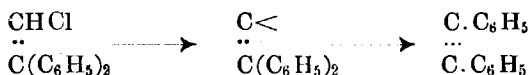
²⁾ loc. cit.

³⁾ Die genaueren Angaben zu diesen von Hrn. Kippe ausgeführten Analysen sind mir leider in den Ferien durch einen Zufall abhanden gekommen.

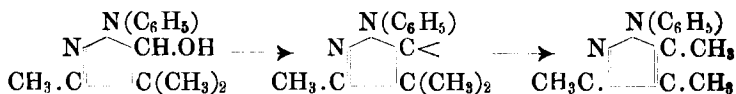
⁴⁾ Diese Berichte 21, 1071, 1812 [1888].

hervor, dass reines 2-Phenylcumaron beim Erhitzen mit Phosphortribromid auf 220° unverändert ölig bleibt, beim Impfen mit der bei 42° schmelzenden Modification derselben Verbindung erstarrt und denselben Schmp. 42° zeigt, ohne dass das bei 120° schmelzende 1-Phenylcumaron nachweisbar wäre.

Ist die geschilderte Auffassung von dem Wesen der Reaction richtig, so handelt es sich um einen speciellen Fall einer öfters beobachteten Atom- oder Radical-Verschiebung. So hat z. B. P. Fritsch¹⁾ gezeigt, dass das Monochlordiphenyläthylen ziemlich glatt Tolan liefert, wenn man ihm an dem einen Kohlenstoffatom die Elemente der Salzsäure entzieht, und er hat die Reaction ebenso aufgefasst:

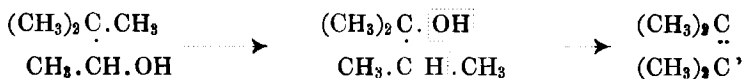


Die ganz analoge Methylverschiebung, die das 1-Phenyl-3.4.4-trimethyl-5-oxypyrazolin erleidet, wenn man ihm ein Mol. Wasser entzieht:

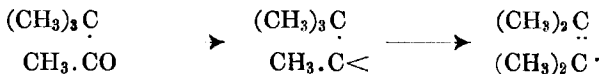


hat Knorr²⁾ vor kurzem auch im selben Sinne gedeutet. Er hat auch darauf hingewiesen, dass die Brunner'sche Umwandlung des 1-Phenyl-3-dimethylindolins-(2) in das 1-Phenyl-2.3-dimethylindol³⁾ am einfachsten in derselben Weise zu erklären wäre.

Wenn andererseits Zelinsky⁴⁾ meint, die Umwandlung des Pinakolinalkohols in Tetramethyläthylen allein durch Platzwechsel von Hydroxyl und Methyl und nachfolgende Wasserabspaltung erklären zu können:



so dürfte die oben geäußerte Auffassung von dem Mechanismus einer solchen Reaction eine Stütze gewinnen, wenn es gelingt, das Pinakolin durch Phosphortribromid in Tetramethyläthylen überzuführen:



Dieser Versuch soll demnächst ausgeführt werden.

¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 322 [1894].

²⁾ Diese Berichte 36, 1273 [1903].

³⁾ Monatsh. f. Chem. 21, 179 [1900].

⁴⁾ Diese Berichte 34, 3251 [1901].

Wie übrigens die sauerstoffentziehende Wirkung des Phosphortribromides zu deuten ist, lässt sich noch nicht mit Bestimmtheit sagen. Dass Phosphoroxybromid glatt entstünde, ist nicht sehr wahrscheinlich, dürfte auch bei der starken Zersetzung des Tribromides bei der hohen Temperatur schwer nachweisbar sein. Ob der von Michaelis und Behn¹⁾ beobachtete, bei dieser Zersetzung entstehende Phosphor in Verbindung mit Bromwasserstoff wirkt, oder in Verbindung mit Phosphortribromid, werden weitere Versuche entscheiden. Das Tribromid enthält wahrscheinlich immer von vornherein Spuren von Phosphor.

Rostock, im October 1903.

677. R. Stoermer und O. Kippe: Ueber Synthesen, Umlagerungen und Aufspaltungen der phenylirten Cumarone und Cumarane.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.)

[XVI. Mittheilung aus dem Cumarongebiet.]

(Eingegangen am 12. November 1903.)

Nachdem, wie in der zweitvorhergehenden Abhandlung dargelegt ist, die Darstellung des 1-Phenylcumarons, sowie die Gewinnung des 1- und 2-Phenylhydrocumarons gelungen war, lag uns daran, auch das 2-Phenylcumaron zu erhalten, das seiner Gewinnung nach den bekannten Methoden bisher unüberwindlichen Widerstand entgegengesetzt hatte. Das Phenoxyacetophenon $C_6H_5O.CH_2.CO.C_6H_5$, das im Vergleich zum Phenoxyaceton durch eine merkwürdige Reactionslosigkeit der CH_2 -Gruppe ausgezeichnet ist, lässt sich, wie von R. Stoermer und Atenstädt²⁾ festgestellt wurde, auf keine Weise in das 2-Phenylcumaron überführen:



Ebensowenig gelang (vergl. dieselbe obige Abhandlung) die Entchlorung des 1-Chlor-2-Phenylcumarons, während sonst die nicht substituirten, halogenirten Cumarone ziemlich leicht reducirbar sind, ohne dass Wasserstoff an die Doppelbindung angelagert wird. Wir ver-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte 35, 3561 [1902].