

Wie übrigens die sauerstoffentziehende Wirkung des Phosphortribromides zu deuten ist, lässt sich noch nicht mit Bestimmtheit sagen. Dass Phosphoroxxybromid 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:

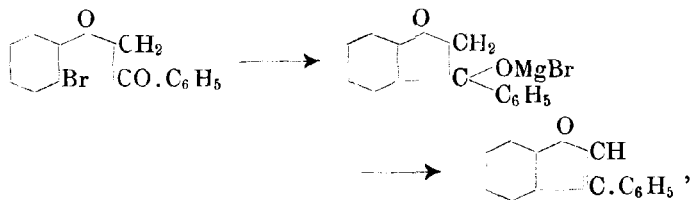


Ebensowenig gelang (vergl. dieselbe obige Abhandlung) die Entchlorung des 1-Chlor-2-Phenylcumarons, während sonst die nicht substituirten, halogenirten Cumarone ziemlich leicht reducirbar sind, ohne dass Wasserstoff an die Doppelbindung angelagert wird. Wir ver-

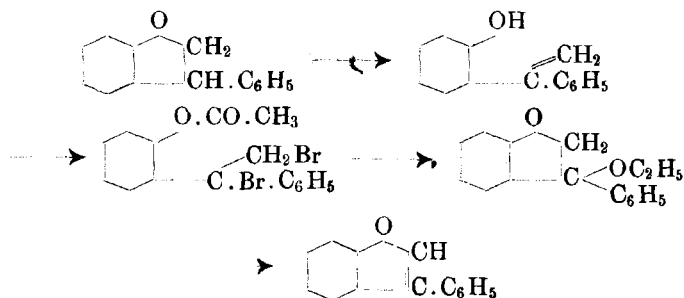
¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte 35, 3561 [1902].

suchten ferner, mit Hilfe der Grignard'schen Reaction nach folgendem Schema zu der gewünschten Verbindung zu gelangen:



weil mit ihrer Hilfe nach Zelinsky und Moser¹⁾ auch intramolekularer Ringschluss möglich ist. Aber auch dies erwies sich nicht als ausführbar. Nun sind wir auf folgendem Wege zum Ziele gelangt, bei dem der Ringschluss nicht zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff, sondern zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff herbeigeführt wird. Das ziemlich leicht zugängliche 2-Phenylhydrocumaron giebt bei der Aufspaltung mit alkoholischem Kali glatt *o*-Oxydiphenyläthylen, dessen Acetylverbindung zwei Atome Brom aufnimmt; dieses Dibromid lässt sich in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat in 2-Phenyl-2-Aethoxycumaran überführen, woraus durch blosses Erhitzen oder Kochen mit verdünnter Schwefelsäure reines 2-Phenylcumaron entsteht, Reactionen, die theilweise an die Komppa'sche Cumaronsynthese erinnern:



Im Laufe dieser Untersuchung haben wir einige Beobachtungen gemacht, die allgemeineres Interesse besitzen.

Die obengenannte Aufspaltung des Phenylcumarans zum Oxydiphenyläthylen gehört, wenn man das Endresultat betrachtet, zur Klasse der Umlagerungen, die nach Lapworth²⁾, wenn keine Doppelbindungen vorhanden sind, sich nach folgendem Schema vollziehen:



Zahlreiche Fälle von Umlagerungen in Isomere lassen sich so auf einen gemeinsamen Typus zurückführen; in dieselbe Klasse von

¹⁾ *ibid.* 35, 2684 [1902].

²⁾ *Proc. Chem. Soc.* 1897/98, 186, 246.

Umlagerungen gehört z. B. die Umlagerung des Camphers in das Dihydrocarvon, das dann in Carvenon übergeht oder die des Campherchinons in das Isocampherchinon u. a. — Fälle, in denen gleichfalls Ringsprengung eintritt und bei dem einen Rest sich eine Doppelbindung einstellt. Aehnliche Grundsätze, wie Lapworth hat vor nicht langer Zeit Erlenmeyer jun.¹⁾ ausgesprochen und dabei betont, dass die Annahme, der Uebergang erfolge unter Addition und Abspaltung von Wasser, sich heute nicht mehr aufrecht erhalten lasse, da ausser Wasserstoff auch Radicale wandern. Wir haben zahlreiche Versuche angestellt, um des Zwischenproductes habhaft zu werden, haben aber niemals etwas von dem erwarteten *o*-Oxydiphenyläthylalkohol auffinden können. Auch das gesättigte Cumaran selbst, das wir daraufhin einer Prüfung unterzogen, lieferte keinen *o*-Oxyphenyläthylalkohol, sondern nach demselben Schema nur das (sich alsbald polymerisirende) *o*-Oxystyrol, während das ungesättigte Cumaron diesen Alkohol liefert, wie Stoermer und Kahlert²⁾ gezeigt haben. Diese Beobachtungen könnten also als Bestätigung der Umlagerungstheorie von Lapworth und Erlenmeyer dienen, wenn nicht stets bei diesen Aufspaltungen in geringer Menge eine Säure aufgetreten wäre, im ersten Falle *o*-Oxydiphenylelessigsäure, im zweiten *o*-Oxyphenylelessigsäure, welche wohl nur dem gleichzeitig oxydirenden Einfluss des Alkalis auf den zugehörigen Alkohol ihre Entstehung verdanken können.

Bei der Aufarbeitung des Einwirkungsproductes von alkoholischem Kali auf 2-Phenylhydrocumaron machten wir eine Beobachtung, die im Gebiet der Phenole künftig öfter gemacht werden dürfte. Das entstandene *o*-Oxydiphenyläthylen liess sich nämlich aus stark alkalischer Lösung durch Aether, Petroläther, Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht ausschütteln, sodass wir anfangs die Verbindung garnicht für ein Phenol hielten. Bei der Durchsicht der Literatur fanden wir, dass diese Eigenschaft der Ausätherbarkeit aus alkalischer Lösung vom Carvacrol bekannt, und zwar von E. Jahns³⁾ festgestellt war, und dass nach Klages⁴⁾ dieses Phenol, sowie das Thymol aus alkalischer Lösung durch Wasserdämpfe abdestillirt werden können. Wir konnten feststellen, dass eine ganze Reihe von Phenolen diese Eigenschaft der Ausätherbarkeit aus alkalischer Lösung besitzt, nämlich Thymol, *o*-Oxytolylphenyläthylen, $C_6H_3(CH_3)(OH)$.

⁽¹⁾ $C(C_6H_5):CH_2$, *o*- und *p*-Oxydiphenyläthan, $C_6H_4(OH).CH(C_6H_5).CH_3$, *o*- und *p*-Oxydibenzyl, Oxyhydrinden, weniger Eugenol und Isoeugenol.

¹⁾ Ann. d. Chem. 316, 75 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 34, 1806 [1901].

³⁾ Jahresber. 1879, 942 und diese Berichte 15, 816 [1882].

⁴⁾ Diese Berichte 32, 1517 [1899].

Noch auffallender war die Eigenschaft des *o*-Oxydiphenyläthylens, dass sein Natriumsalz aus 30—40-procentiger Natronlauge direct beim Ausschütteln mit Aether in diesen hineingeht, eine Eigenschaft, die in demselben Maassstabe, wie wir fanden, nur vom Carvacrolnatrium und dem Natriumsalz des *o*-Oxydiphenyläthans getheilt wird, während das Thymolnatrium als solches nur zu geringem Betrage gelöst wird und hier hauptsächlich das freie Thymol hineingeht¹⁾. Die Ausätherbarkeit der freien Phenole hängt jedenfalls mit der Abschwächung des sauren Charakters durch gewisse Substituenten und der damit Hand in Hand gehenden hydrolytischen Spaltung zusammen.

Da wir das Oxydiphenyläthylen zur Darstellung des 2-Phenylcumarons in grösserem Maassstabe brauchten und der Umweg über das 2 Phenylhydrocumaron auf die Dauer zu weit und kostspielig war, so haben wir mit Hülfe der Grignard'schen Reaction aus Magnesium-*o*-Jodanisol und Acetophenon *o*-Anisylphenylmethylcarbinol dargestellt, und es gelang leicht, diese Verbindung durch Erhitzen mit alkoholischem Kali in das entsprechende Styrol überzuführen:



Dass die Entalkylierung von Phenoläthern mit alkoholischem Kali leicht gelingt, ist früher schon von R. Stoermer und B. Kahlert²⁾ gezeigt worden; diese in vielen Fällen so überaus bequeme Methode hat sich im Verlauf dieser Arbeit wiederholt mit Vortheil geltend gemacht, zumal die Alkylabspaltung mit Jodwasserstoff aus noch darzuliegenden Gründen ausgeschlossen war. Wie schon oben erwähnt, lassen sich auch cyclische Phenoläther, wie das Phenylcumaran und das Hydrocumaron selbst, leicht so spalten, für cyclische Oxyde hat vor kurzem Semmler³⁾ die Verwendbarkeit der Methode bewiesen.

Die wasserabspaltende Wirkung des alkoholischen Kalis oder überhaupt der Alkalien, wie sie in obigem Vorgange zum Ausdruck kommt, ist bei tertiären Alkoholen bisher relativ selten beobachtet worden⁴⁾.

¹⁾ Trocknes β -Naphtholnatrium ist gleichfalls ätherlöslich, vergl. Michaelis und Fromm, Ann. d. Chem. 320, 289 [1902], aber aus wässriger Lösung lässt es sich, wie wir fanden, nicht ausäthern.

²⁾ Diese Berichte 34, 1512 [1901]. ³⁾ Diese Berichte 36, 768 [1903].

⁴⁾ Vergl. z. B. J. v. Braun, Ann. d. Chem. 314, 171 [1901]. Reformatzky und Jaworsky (Diese Berichte 35, 3636 [1902]), die Natronlauge zur Ueberführung von OxhydroSORBINsäure in Sorbinsäure benutzt haben,

Um aus den nach der Grignard'schen Methode entstehenden Alkoholen die entsprechenden Styrole zu bereiten, hat Klages¹⁾ die Hydroxyl-Gruppe durch Chlor ersetzt, und die Chloride durch Kochen mit Pyridin in die ungesättigten Verbindungen übergeführt. Wir fanden es in unserem Falle bequemer, das Anisylphenylmethylcarbinol durch einfaches Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in das zugehörige Styrol zu verwandeln, eine Methode, die sich bereits mehrfach bewährt hat²⁾, wie wir finden.

Nach den in der zweitvorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Versuchen hat Hr. Reuter bei der Behandlung des 2-Phenylcumarans mit Jodwasserstoff³⁾ in allerdings recht geringer Menge dabei ein Phenol erhalten, das er seiner Zusammensetzung nach für *o*-Oxydiphenyläthan ansprach, neben einem in noch kleinerer Menge auftretenden Kohlenwasserstoff, der seinen Eigenschaften nach aber jedenfalls das genetisch mit diesem Phenol vielleicht zusammenhängende *asymm.* Diphenyläthan nicht war. Dies veranlasste uns zur Revision der Versuche, und dabei hat sich nun ergeben, dass das von Reuter beobachtete Phenol sicher nicht *o*-Oxydiphenyläthan ist, und dass der Kohlenwasserstoff Phenylnaphtalin darstellt. Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf 2-Phenylhydrocumaron verläuft also gänzlich unerwartet, indem nämlich das Phenylcumaran in Phenol und Styrol-dijodid zerlegt wird, welch' Letzteres unter Austritt von Jodwasserstoff in β -Phenylnaphtalin übergeht, eine Reaction, die durchaus der von Zincke⁴⁾ beobachteten Condensation des Styrolenalkohols zu diesem Kohlenwasserstoff entspricht:

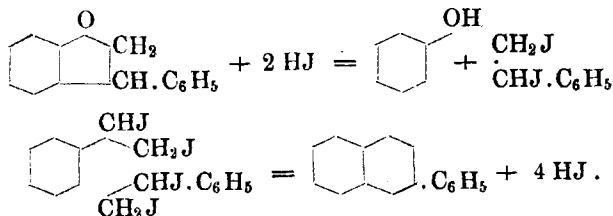
geben an, sie hätten in der Literatur für die wasserabspaltende Wirkung der Natronlauge kein gleiches Beispiel finden können; doch haben schon vor langer Zeit Limpricht und Schwanert (Ann. d. Chem. 155, 64 [1870]) so das Toluylenhydrat in Stilben übergeführt und z. B. Kohn (Monatsh. f. Chem. 18, 189 [1897]) das Valeradol in Isopropylisobutylacrolein. Auch die grosse Zahl der mit Hilfe von Natronlauge sich vollziehenden Condensationen ist hierher zu rechnen.

¹⁾ Diese Berichte 35, 2245 [1902].

²⁾ Signe M. Malmgren, diese Berichte 35, 3911 [1902]. Auwers und Keil, diese Berichte 36, 1862 [1903]. — Grignard selbst hat angegeben, dass einige der von ihm erhaltenen Carbinole beim Versuche, sie zu esterificiren, Wasser abgespalten hätten. — Wallach verwendet mit gleichem Erfolge KHSO_4 (Ann. d. Chem. 314, 147 [1901]; Zelinsky und Gutt benutzen krystallisirte Oxalsäure, diese Berichte 35, 2142 [1902]).

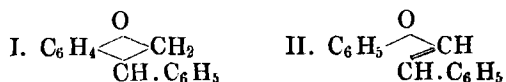
³⁾ Vergl. Baeyer und Seuffert, diese Berichte 34, 52 [1901].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 216, 302 [1883]; 226, 47 [1884]; 240, 137 [1887].



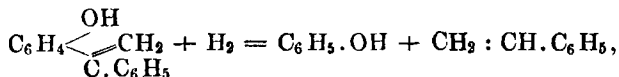
Ob dabei intermediär Phenylacetaldehyd entsteht, haben wir nicht ermitteln können. Diese Trennung von Kohlenstoff und Kohlenstoff durch Jodwasserstoffsäure bei dem in der 2-Stellung substituirten Hydrocumaron vermag auch vielleicht die Beobachtung von Baeyer und Seuffert zu erklären, dass bei der Aufspaltung ihres Dimethylcumarans kein homologes Phenol fassbar war.

Um die nach den obigen Auseinandersetzungen erklärliche Bildung des Phenylnaphtalins, von dem, wie erwähnt, stets nur eine minimale Menge entstand, auch experimentell weiter zu stützen, haben wir eine mit dem Phenylcumaran (I.) isomere Verbindung synthetisch dargestellt, bei der die Kohlenstoffspaltung durch Jodwasserstoff nicht mehr nöthig war, das ω -Phenoxystyrol, (II.) von dem zu erwarten war,



dass es sich bei der Behandlung mit Jodwasserstoff analog verhalten würde. Dies ist wirklich der Fall, und wir haben hier denselben Kohlenwasserstoff in der That auch in besserer Ausbente erhalten. Er erwies sich in allen Stücken, insbesondere durch die Ueberführung in das Phenylnaphtochinon, als identisch mit dem aus Phenylcumaran gewonnenen.

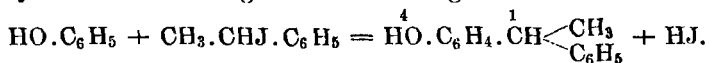
Die dritte, mit den beiden eben angeführten Substanzen isomere Verbindung, das *o*-Oxydiphenyläthylen, erleidet beim Behandeln mit Jodwasserstoff die gleiche Aufspaltung zwischen zwei Kohlenstoffatomen¹⁾, aber die Umsetzungsproducte sind hier andere. Es findet zunächst Spaltung in Phenol und Styrol statt:



und beide Verbindungen condensiren sich unter dem Einfluss der concentrirten Jodwasserstoffsäure zum *p*-Oxydiphenyläthan, wobei

¹⁾ Analoge Reactionen haben beobachtet Weiler bei den homologen Benzophenonen, diese Berichte 32, 1908 [1899], und Klages beim Mesityl-methylcarbinol, diese Berichte 35, 2256 [1902].

man annehmen kann, dass das Anlagerungsproduct von Jodwasserstoff an Styrol mit Phenol folgendermaassen reagirt habe:



Aus Phenol und reinem Styrol lässt sich durch starke Jodwasserstoffsäure dasselbe Diphenyläthanderivat gewinnen, das bekanntlich schon Königs¹⁾ aus Phenol und Styrol mittels concentrirter Schwefelsäure erhalten hat.

Gegen Ende unserer Untersuchung war im Phosphortribromid ein neues geeignetes Mittel gefunden worden (vergl. die vorhergehende Mittheilung), das *o*-Oxydiphenyllessigsäurelacton in 2-Phenylcumaron überzuführen, bezw. unter gewissen Bedingungen durch Umlagerung 1-Phenylcumaron zu erhalten. Es zeigte sich ferner, dass das Phosphorpentasulfid, das nach Andreocci²⁾ Pyrazolone in Pyrazole überführt, ebenfalls zu dem gleichen Zwecke brauchbar ist, und dass man so in der Lage ist, in kurzer Zeit sich grössere Mengen der phenylirten Cumarone zu verschaffen, die ein vergleichendes Studium erlaubten.

Zunächst wurde durch wiederholte Versuche der in der zweitvorhergehenden Mittheilung betonte, sich im Verhalten gegen Natrium und Alkohol scharf markirende Unterschied von neuem festgestellt: Befindet sich das Phenyl in Stellung 1, so hat das durch Hydrirung entstehende Product den Charakter eines durch Alkalien leicht verseifbaren Phenolesters; steht die Phenylgruppe in 2, so ist das Hydrirungsproduct wie ein echter Phenoläther durch Alkalien unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht verseifbar — ein, wie uns scheint, recht bemerkenswerther Unterschied der blossen Stellungswirkung.

Beide Phenylcumarone zeigen starke Halochromie beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und die Färbungen unterscheiden sich charakteristisch. Sie verschwinden beim Eingiessen in Wasser, sowie beim Erhitzen, wobei dann nach der Entfärbung blaue Fluorescenz auftritt. Die Färbungen beruhen möglicherweise auf einer Carboniumsalzbildung, indem sich Schwefelsäure an die doppelte Bindung anlagert; das gesättigte 2-Phenylcumaron zeigt keine Färbung mit concentrirter Schwefelsäure.

Aufspaltung des 2-Phenylcumarans durch alkoholisches Kali.

Wir erhitzen 15 g reinen krystallisirten 2-Phenylcumarans (vergl. die voranstehende Abhandlung) mit 30 g Aetzkali und 60 g Alkohol in

1) Diese Berichte 23, 3144 [1890]; 24, 3889 [1891].

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

einem kupfernen Autoclaven von 150 ccm Inhalt 18 Stunden im Oelbade auf 200°. Beim Oeffnen des Autoclaven war Druck bemerkbar, offenbar von Aethylen und Wasserstoff herrührend¹⁾. Der Inhalt wurde mit Wasser verdünnt, vier bis fünf Mal ausgeäthert (Aetherrückstand A) und dann stark mit Salzsäure angesäuert, wobei nur schwache Trübung eintrat. Der Aetherrückstand hiervon (B) war vollkommen sodalöslich und enthielt nur Essigsäure und *o*-Oxydiphenyllessigsäure, die beim Destilliren das Lacton vom Schmp. 114°²⁾ gab, 0.2 g aus 30 g Cumaron.

0.1697 g Sbst.: 0.4966 g CO₂, 0.0756 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₇. Ber. C 80.0, H 4.8.

(Lacton) Gef. » 78.8, » 4.9.

A destillirte bei 14 mm Druck constant von 168—170° vollkommen farblos, (während 2-Phenylcumaran beim selben Druck scharf bei 167° siedete), war durch stärkste Abkühlung nicht zum Erstarren zu bringen, färbte sich im Gegensatz zum Ausgangsmaterial mit concentrirter Schwefelsäure prachtvoll roth und entfärbte sofort Permanganatlösung. Bei der Oxydation entstand nur Benzoesäure, was mit der zunächst angenommenen Umlagerung des Cumarans zu *o*-Phenoxystyrol nicht vereinbar war. Die Analysen wiesen auf eine Verbindung von der gleichen Formel wie das Ausgangsmaterial hin.

0.2032 g Sbst.: 0.6391 g CO₂, 0.1098 g H₂O. — 0.1690 g Sbst.: 0.5312 g CO₂, 0.1098 g H₂O.

C₁₄H₁₂O. Ber. C 85.71, H 6.12,

Gef. » 85.91, 85.67, » 6.00, 6.02.

Beim Behandeln mit verdünnter Natronlauge trat klare Lösung ein, und als wir so die Phenolnatur der Verbindung, die der alkalischen Lösung durch Aether wieder glatt entzogen werden konnte, erkannt hatten, haben wir künftig den Autoclaveninhalt sofort nach starkem Verdünnen (2 Liter Wasser) und Klarfiltriren durch ein nasses Filter mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Aetherlösung wurden die Säuren durch Schütteln mit Soda entzogen. Die Identität des erhaltenen Phenols mit *o*-Oxy-diphenyläthylen wurde durch seine Synthese (s. u.) später erwiesen. Es zeigte folgende Eigenschaften. Farbloses, stark lichtbrechendes Oel, das in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether nicht erstarrt, sondern nur glasig zäh wird. Sdp. 167° bei 13 mm, 169—170° bei 14 mm, 180° bei 22 mm Druck. Spec. Gew. 1.1129 bei 18°, Brechungsindex n_D = 1.6193 bei 18°. Molekularrefraction Ber. für C₁₄H₁₂O $\bar{\nu}_7$ = 61.12, Gef. = 61.81. In kaltem Wasser kaum löslich, merklich in heissem,

¹⁾ Vergl. Guerbet, Compt. rend. 128, 1002 [1899]; Chem. Centralblatt 1899 I, 1104.

²⁾ Diese Berichte 28, 989 [1895].

mit Wasserdämpfen schwer flüchtig, Eisenchlorid färbt weder die wässrige, noch alkoholische Lösung. Polymerisation scheint selbst nach längerer Zeit nicht einzutreten.

Leicht löslich in verdünnter Lauge und dieser Lösung durch die üblichen organischen Lösungsmittel zu entziehen. Versetzt man die alkalische Auflösung mit concentrirter Natronlauge von 30—40 pCt. NaOH, so trübt sich die Flüssigkeit stark, und es scheidet sich das ölige Natriumsalz ab, welches beim Behandeln mit Aether von diesem leicht aufgenommen wird. In dieser ätherischen Lösung lässt sich durch Jodmethyl leicht der Methyläther des Phenols darstellen. — Ausbeute an Phenol 80—95 pCt. der Theorie.

Das Phenylurethan erhält man leicht mit Phenylcyanat durch Erhitzen äquimolekularer Mengen im Rohr als zunächst glasige, zähe Masse, die beim Reiben bald erstarrt, aus Ligroin oder Petroläther umkrystallisirt, constant bei 105° schmilzt und dünne verfilzte Nadeln bildet.

0.1742 g Sbst.: 7 ccm N 13°, 746 mm.

$C_{21}H_{17}O_2N$. Ber. N 4.44. Gef. N 4.62.

Es ist in organischen Lösungsmitteln, bis auf die beiden genannten, leicht löslich und zeigt ein eigenthümliches Verhalten beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Der Schmelzpunkt der dabei in kurzen glänzenden Nadeln herauskommenden Substanz liegt stets, so oft man auch das Lösungsmittel mit Ligroin wechselt, bei 86°. Diese Differenz der Schmelzpunkte, die unseres Wissens bei Urethanen bisher nicht beobachtet wurde, ist nicht auf Krystallwasser oder Alkohol zurückzuführen, denn mehrstündiges Erhitzen auf 95° änderte den Schmelzpunkt nicht und die Analyse der bei 86° schmelzenden Substanz ergab gut stimmende Zahlen für das Urethan.

0.1100 g Sbst.: 0.3230 g CO_2 , 0.0516 g H_2O . — 0.1376 g Sbst.: 5.2 ccm N bei 11°, 762 mm.

$C_{21}H_{17}O_2N$. Ber. C 80.00, H 5.40, N 4.44.

Gef. » 80.08, » 5.75, » 4.55.

Ob hier ein Fall von Dimorphismus oder etwas anderes vorliegt, muss einstweilen dahingestellt bleiben.

Der Methyläther des Phenols, das *o*-Anisyl-phenyl-äthylen, durch Methyliren in alkoholisch-alkalischer Lösung gewonnen, bildet zunächst ein unter 14 mm Druck bei 166° siedendes Oel, das nach längerem Aufbewahren zu schönen Krystallen vom Schmp. 35° erstarrt. Sie färben sich mit concentrirter Schwefelsäure ebenfalls prachttvoll roth. Brom in Schwefelkohlenstofflösung wird sofort entfärbt, Permanganatlösung nach ganz kurzer Zeit. Schöne, weisse Nadeln aus Alkohol, leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

$C_{15}H_{14}O$. Ber. C 85.71, H 6.67.
Gef. » 85.68, » 6.77.

Ueber die Einwirkung von Brom auf die Anisylverbindung wird später berichtet werden. Im Anschluss hieran mögen ganz kurz die Angaben über die Gewinnung des homologen 2-Phenyl-4-Methylcumarans und seine Aufspaltung bezw. Umlagerung folgen. Die betreffenden Umsetzungen wurden ganz genau wie die eben beschriebenen vorgenommen.

Das Phenyl-*p*-Kresyllessigsäurelacton¹⁾ wurde nach einer Notiz von Bistrzycki und Simonis²⁾ aus 25 g hellgelbem Mandelsäurenitril, 40 g *p*-Kresol und 150 g 73-procentiger Schwefelsäure durch 30—40 Minuten langes Erhitzen auf dem Wasserbade hergestellt. Die nach dem Erkalten sich abscheidende ölige Schicht wurde nach dem Waschen mit Wasser und Behandeln mit wenig Alkohol fest und ergab dann, aus Alkohol umkrystallisirt, das reine Lacton vom Schmp. 106°, das unter 16 mm Druck bei 213° siedete. Ausbeute 60—65 pCt.

Durch Behandeln mit Phosphoroxychlorid (15 g Lacton, 10.5 g Phosphoroxychlorid, 9 Stunden im Druckrohr bei 130°) entstand in einer Ausbeute von 76 pCt. das 1-Chlor-2-Phenyl-4-Methylcumaron, das unter 16 mm Druck bei 194° siedete, beim Abkühlen zu schönen langen Nadeln vom Schmp. 66.5° erstarrte und in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich war. Mit concentrirter Schwefelsäure gab es zunächst schwache Rothfärbung, die bei weiterem Erwärmen sehr intensiv wurde.

0.1346 g Sbst.: 0.0800 g AgCl.

$C_{15}H_{11}OCl$. Ber. Cl 14.62. Gef. Cl 14.69.

2-Phenyl-4-Methylcumaran entsteht fast quantitativ aus dem Chlorid durch Behandeln mit Natrium und Alkohol. Es bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, glänzende, prismatische Nadeln vom Schmp. 57°, ist leicht in organischen Solventien löslich, färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure nicht und siedet unter 18 mm Druck bei 184°. Die wässrige Suspension, mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt und mit concentrirter Schwefelsäure unterschichtet, zeigt an den Berührungstellen eine violette Zone³⁾.

0.1146 g Sbst.: 0.3611 g CO₂, 0.0688 g H₂O.

$C_{15}H_{14}O$. Ber. C 85.71, H 6.67.
Gef. » 85.94, » 6.72.

Die Umlagerung zum Phenyl-*p*-Kresyläthylen, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot OH$ ¹
³
 $C(C_6H_5):CH_2$, wurde in der beim Phenylcumaran beschriebenen Weise vorgenommen und ergab ein unter 10 mm Druck bei 172—174°, unter 20 mm Druck bei 187° siedendes Oel, das nie fest wurde und alle Eigenschaften des niederen Homologen zeigte, insbesondere die Ausätherbarkeit aus alkalischer Lösung.

¹⁾ Bistrzycki und Flatau, diese Berichte 28, 990 [1895].

²⁾ Diese Berichte 31, 2812 [1898].

³⁾ Diese Berichte 25, 2409 [1892]; 34, 1511 [1901].

Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich intensiv rothviolett. Spec.-Gew. = 1.0852 bei 20°, Brechungsindex $n_{(D)} = 1.6075$ bei 20°.

Molekularrefraction Ber. 65.72, Gef. 66.87, eine Anomalie, die öfters bei ähnlichen ungesättigten Verbindungen beobachtet worden ist. Die Ausbeute betrug 85 pCt. der Theorie.

Das Phenylurethan des Phenols giebt nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin oder verdünntem Alkohol im Gegensatz zum *o*-Oxydiphenyläthylen glänzende Nadeln vom stets gleichen Schmp. 101°.

$C_{22}H_{19}O_2N$. Ber. N 4.25. Gef. N 4.29.

Synthese des *o*-Oxy-diphenyläthylens.

Diese Verbindung ist nach der Grignard'schen Reaction leicht und in ausgezeichneter Ausbeute folgendermaassen zu erhalten.

5 g Magnesiumspähne wurden mit 250 cem trockenem Aether übergossen und dann mit 48 g *o*-Jodanisol allmählich in Reaction gebracht, indem man unter Zusatz von etwas Jod zunächst etwa den zehnten Theil zufließen lässt und erwärmt, bis die Farbe des Jods verschwindet. Schliesslich erhitzt man, bis alles Magnesium verbraucht ist, lässt dann 24 g Acetophenon tropfenweise hinzufliessen, und erhitzt schliesslich noch 3 Stunden auf dem Wasserbade. Die Zersetzung des weissen Kolbeninhaltes erfolgt durch langsamen Zusatz von kaltem Wasser und verdünnter Schwefelsäure, und die ätherische Schicht hinterlässt dann ein Oel, das beim Abkühlen erstarrt. Bei der Destillation geht anfangs noch etwas Acetophenon über, dann bei 8 mm Druck zwischen 160° und 180° ein bald erstarrender Antheil, der unter 10 mm Druck constant bei 177° siedet. Ausbeute 76—80 pCt. der Theorie.

Das erhaltene *o*-Anisyl-phenyl-methyl-carbinol krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen glänzenden Nadeln vom Schmp. 75.5° und siedet unter gewöhnlichem Druck bei 285—287°. Es färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure intensiv roth; mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, spaltet es leicht ein Mol. Wasser ab — eine Reaction, die auch bei der Einwirkung von Phenylcyanat auf den Alkohol eintritt, und vor kurzem von Auwers und Keil¹⁾ in ähnlicher Weise beobachtet wurde. Das entstehende *o*-Anisylphenyläthylen ist identisch mit dem obigen durch Methylierung erhaltenen Product.

So unbeständig der Alkohol gegen Säuren ist, so beständig ist er gegen Alkalien: beim Erhitzen mit alkoholischem Kali unter gewöhnlichem Druck bleibt er unverändert.

0.1606 g Sbst.: 0.4657 g CO₂, 0.1018 g H₂O. — 0.1918 g Sbst.: 0.5558 g CO₂, 0.1216 g H₂O.

¹⁾ Auwers und Keil, diese Berichte 36, 1862 [1903].

$C_{15}H_{16}O_2$. Ber. C 78.9, H 7.0.
Gef. » 79.1, 79.03, » 7.1, 7.1.

Erhitzt man dagegen 15 g Carbinol mit 30 g Aetzkali und 60 g Alkohol im Autoclaven 18 Stunden auf 200° , so entsteht glatt *o*-Oxydiphenyläthylen, das in der oben bereits beschriebenen Weise der alkalischen Lösung entzogen werden kann und in einer Ausbeute bis zu 95 pCt. sich bildet. Es siedet scharf bei 167° . unter 13 mm Druck, wie das aus 2-Phenylcumaran erhaltene Product.

0.1690 g Sbst.: 0.5048 g CO_2 , 0.1004 g H_2O .

$C_{14}H_{12}O$. Ber. C 85.71, H 6.12.
Gef. » 85.97, » 6.06.

Das Phenylurethan schmilzt, aus Ligroin umkrystallisirt, bei 105° , aus Alkohol bei 86° , genau wie es oben für das Phenylurethan des Aufspaltungsproductes beschrieben wurde.

$C_{21}H_{17}O_2N$. Ber. N 4.44. Gef. N 4.79.

Es gelingt auch leicht, grössere Mengen des Phenols aus dem Alkohol darzustellen. 70 g Carbinol, mit 140 g Kali und 420 g Alkohol in einem kupfernen Autoclaven von 1 L Inhalt 48 Stunden auf 210 — 220° erhitzt, lieferten uns das Phenol in fast theoretischer Ausbeute — ein Zeichen, dass solche Entalkylirungen auch ganz glatt verlaufen, wenn man nur lange genug erhitzt.

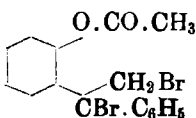
Synthese des 2-Phenylcumarons.

Acetyl-*o*-Oxy-diphenyläthylen.

20 g des Phenols wurden mit 50 g entwässertem Natriumacetat und 100 g Essigsäureanhydrid zwei bis drei Stunden rückfliessend gekocht, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und mit Soda neutralisirt. Die sich ölig abscheidende Acetylverbindung wurde im Vacuum destillirt und ging unter 8 mm Druck bei 172 — 173° über, unter 10 mm bei 177° . Beim Abkühlen erstarrte sie nicht, sondern wurde nur zäh. Dieses Acetat war vollständig identisch mit dem aus dem Aufspaltungsproduct des 2-Phenylcumarans erhaltenen, das ebenfalls unter 8 mm Druck bei 173° siedete.

0.2112 g Sbst.: 0.6243 g CO_2 , 0.1145 g H_2O .

$C_{16}H_{14}O_2$. Ber. C 80.67, H 5.88.
Gef. » 80.62, » 6.06.

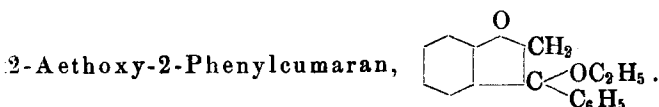
Dibromid der Acetylverbindung, 

Zu einer gut gekühlten Lösung von 10 g des Acetats in 30 g Schwefelkohlenstoff liessen wir allmählich 6.7 g Brom, gelöst in eben-

falls 30 g Schwefelkohlenstoff, hinzutropfen, wonach oft schon ein Theil des Dibromids krystallinisch ausfiel. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei möglichst niedriger Temperatur wurde die rückständige Krystallmasse mit wenig kaltem, absolutem Alkohol durchgewaschen. Man kann kleine Mengen aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiren und erhält glänzende Prismen vom Schmp. 83°, die bei der Analyse einigermaassen stimmende Zahlen gaben. Das rohe Product zeigte den Schmp. 79—80° und wurde stets sofort weiter verarbeitet. Selbst das reine Präparat ist sehr unbeständig und zersetzt sich bald unter Bromwasserstoffentwicklung.

0.1503 g Sbst.: 0.1444 g AgBr.

$C_{16}H_{14}O_2Br_2$. Ber. Br 40.2. Gef. Br 40.88.



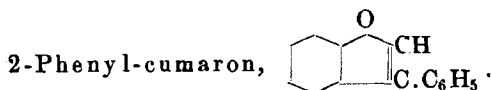
Man löst je 2 g des Dibromids unter Erwärmen in 10 ccm absolutem Alkohol und giebt nach dem Erkalten eine Lösung von 0.7 g Natrium in 10 ccm absolutem Alkohol hinzu, wobei alsbald Abscheidung von Bromnatrium erfolgt. Man erhitzt schnell zum Sieden und verdünnt dann sofort mit Wasser, wobei starke Trübung eintritt. Gewöhnlich scheiden sich dann beim Abkühlen schöne Krystalle ab, die nach dem Abfiltriren und Waschen mit verdünntem Alkohol oft vollkommen bromfrei sind und nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol weisse, glänzende Blättchen vom Schmp. 88—89° bilden. Die Ausbeute beträgt im günstigsten Falle 0.9 g = 75 pCt. Gegen Alkalien ist die Verbindung ziemlich beständig, gegen verdünnte Schwefelsäure in der Wärme aber ebenfalls so unbeständig wie das Anisylphenylmethylcarbinol. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine leuchtend orangegelbe Färbung.

0.1260 g Sbst.: 0.3730 g CO_2 , 0.0750 g H_2O . — 0.1812 g Sbst.: 0.5308 g CO_2 , 0.1052 g H_2O . — 0.1571 g Sbst.: 0.4624 g CO_2 , 0.0898 g H_2O .

$C_{16}H_{16}O_2$. Ber. C 80.00.

H 6.70.

Gef. » 80.14, 79.90, 80.27, » 6.65, 6.49, 6.34.



Erhitzt man das reine, bromfreie Aethoxyphenylcumaran gelinde, so schmilzt es zu einer klaren Flüssigkeit, die unter lebhaftem Aufschäumen sich zersetzt und Alkohol entbindet. Die Reaction geht dann fast ohne weiteres Erwärmen zu Ende. Die überdestillirte Flüssig-

keit, aus 1.8 g Substanz erhalten 0.25 g statt 0.34 g, lässt sich an der Brennbarkeit und der Jodoformreaction als Alkohol erkennen. Das zurückbleibende farblose Oel erstarrt beim Abkühlen mit Wasser nicht mehr und siedet unter 9 mm Druck bei 163°. Die Ausbeute ist quantitativ, erhalten 1.4 g statt 1.45 g. Dieselbe Verbindung entsteht beim Kochen des Aethoxycumarans mit verdünnter Schwefelsäure, oder, wenn man das Acetoxydiphenyläthylendibromid in Alkohol löst, mit concentrirter Kalilauge versetzt, und diese mit etwas Wasser verdünnte Lösung eine Zeit lang auf dem Wasserbade digerirt. Wenn man dann mit Wasserdämpfen destillirt, so geht neben etwas fester Aethoxyverbindung das ölige Phenylcumaron über, das noch Spuren von Brom enthält.

Ein gleichfalls etwas bromhaltiges Product erhält man, wenn man das Dibromid trocken destillirt, wobei lebhafte Reaction eintritt und Entwicklung von Bromwasserstoff und Acetylbromid bemerkbar wird.

Das reine 2-Phenylcumaron ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von schwachem, süßlichem Geruch. Spec. Gew. = 1.1449 bei 19°, Brechungsindex = 1.6313 bei 20°, die Molekularrefraction ergibt sich zu 60.39, berechnet für $C_{14}H_{10}O \left| \frac{1}{7} = 59.18^1 \right.$. Der Siedepunkt liegt unter 15 mm Druck bei 177—178°, unter 760 mm Druck bei 316—317° (corr.).

0.1989 g Sbst.: 0.6322 g CO₂, 0.0950 g H₂O. — 0.2210 g Sbst.: 0.6996 g CO₂, 0.1056 g H₂O.

C₁₄H₁₀O. Ber. C 86.60, H 5.15.

Gef. » 86.66, 86.34, » 5.34, 5.34.

Beim Abkühlen in einer Kältemischung erstarrt der Körper langsam zu einer weissen, strahlig-krystallinischen Masse, die bei 12—13° schmilzt. Unter Umständen geht er in eine hochschmelzende, rhombische Modification über vom Schmp. 42°, die stets leicht zu erhalten ist, wenn man mit einem Krystall dieser die ölige Form impft. Erhitzt man die Form vom Schmp. 42° oder destillirt sie, so geht sie stets in die fast ebenso beständige ölige über, die auch beim Umkrystallisiren aus Lösungsmitteln immer erhalten wird. Diese Eigenschaft, die an den Dimorphismus des Benzophenons oder des Oxyphenyllessigsäurelactons²⁾ erinnert, eignet sich wegen der ziemlich leichten Zugänglichkeit der Verbindungen geradezu zur Demonstration allotroper Modificationen organischer Verbindungen. Beide Formen haben sich jetzt schon viele Wochen unverändert aufbewahren lassen. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Cumaron prachtvoll orangeroth, die Färbung verschwindet beim Erhitzen und macht einer blauen Fluor-

¹⁾ Aehnliche Anomalien sind öfter in dieser Reihe beobachtet.

²⁾ R. Stoermer und K. P. Gräler, Ann. d. Chem. 313, 85 [1900].

escenz Platz. Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol erhält man quantitativ das bei 38—39° schmelzende 2-Phenylcumaron.

Nachdem uns im Phosphortribromid ein Mittel bekannt geworden war, aus dem *o*-Oxydiphenylelessigsäurelacton durch Reduction sowohl 2-Phenylcumaron wie 1-Phenylcumaron zu gewinnen (vergl. die vorhergehende Abhandlung), haben wir diese beiden Verbindungen des Oeften nach dieser Methode dargestellt und sie mit den nach der eben beschriebenen, völlig verschiedenen Methode gewonnenen Körpern verglichen. Stets stellte sich eine völlige Uebereinstimmung in allen Reactionen heraus. Die Versuche werden folgendermaassen angestellt.

2-Phenyl-cumaron.

In einem Kolben, der an ein ca. 75 mm langes Steigrohr angeschmolzen war, wurden 10 g Oxydiphenylelessigsäurelacton mit 25 g Phosphortribromid 8—10 Stunden lang im Oelbade auf 200° (Badtemperatur) erhitzt, wobei die Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar war. Der Kolbeninhalt, aus dem sich an den Wandungen innen gelbe bis rothe Partikelchen (wahrscheinlich Phosphor) abgesetzt hatten, wurde in Wasser gegossen, und diese Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei der Geruch nach Phosphorwasserstoff auftrat. Bei der Wasserdampfdestillation ging ein völlig bromfreies Oel über, welches bei der Destillation im Vacuum unter 15 mm Druck bei 177—178° siedete, nach dem Impfen mit der hochschmelzenden Form des 2-Phenylcumarons sofort erstarrte und dann sofort bei 42° schmolz. Durch Erwärmen konnte es leicht wieder in die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Modification übergeführt werden. Die Ausbeute betrug nur 16.2 pCt. der Theorie, die sich aber auf ca. 40 pCt. erhöht, wenn man die alkalische Lösung, welche die *o*-Oxydiphenylelessigsäure enthält, wieder auf Lacton verarbeitet.

1-Phenyl-cumaron.

Erhitzt man 5 g Lacton mit 10 g Phosphortribromid im zugeschnittenen Rohr 12 Stunden auf 200—220°, so zeigt der flüssige Rohrinhalt eine grünlich-gelbe Färbung; beim Destilliren des mit überschüssiger Natronlauge versetzten Inhaltes geht ein Oel über, das im Kühler wachsartig fest wird. Nach dem Abpressen auf Thon erscheint die Masse (0.75 g) hart und spröde und ergiebt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol silberglänzende Blättchen, die constant bei 120° schmelzen. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht jetzt eine citronengelbe Färbung, die beim Stehen grün wird, beim Erhitzen verschwindet und dann einer blauen Fluorescenz Platz macht. Diese Eigenschaften stimmen völlig mit denen des 1-Phenylcumarons überein, und die Identität wird weiter

bewiesen dadurch, dass die erhaltene Verbindung durch Reduction zum *o*-Oxydibenzyl aufgespalten wird. 0.4 g wurde in 5 g absolutem Alkohol gelöst, und diese Lösung auf 2.5 g in kleine Stücke geschnittenes Natrium gegossen. Nachdem die Reaction unter Nachgiessen von Alkohol zu Ende geführt war, wurde mit Wasserdämpfen behandelt, um alkaliunlösliche Substanzen abzutreiben. Danach wurde der alkalische Rückstand stark angesäuert und aus der milchig getrübbten Flüssigkeit das Phenol wieder mit Wasserdämpfen abgeblasen, das sehr schnell fest wurde und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol silberglänzende Blättchen vom Schmp. 83–84° bildete. Diese waren vollkommen identisch mit dem von Reuter erhaltenen Product. Ausbeute 70 pCt. Das *o* Oxydibenzyl lässt sich übrigens auch aus alkalischer Lösung quantitativ durch Aether ausziehen.

Erwähnt sei noch, dass Phosphortrichlorid nur 1-Chlor-2-Phenylcumaron ergab, also nicht reducirend wirkt.

Im Anschluss an diese Versuche haben wir auch die

Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf das Lacton

untersucht und gefunden, dass diese Verbindung darauf gerade so einwirkt, wie es von Andreocci¹⁾ und später von Knorr und seinen Schülern bei den Pyrazolonen festgestellt wurde.

Erhitzt man nämlich ein inniges Gemenge von je 2 g des Lactons und 4 g Phosphorpentasulfid langsam im Oelbade auf 210° und erhält es eine Viertelstunde auf dieser Temperatur, so findet unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Reaction statt, und nach dem Eintragen in Alkali und Destillation mit Wasserdämpfen erhält man ein Oel, das beim Impfen mit der bei 42° schmelzenden Form des 2-Phenylcumarons sofort zu dieser erstarrt und, abgesehen von dem Geruch nach Sulfiden, den richtigen Schmelzpunkt, sowie alle übrigen Eigenschaften der Verbindung zeigt. Ausbeute 40–50 pCt. der Theorie.

Ob unter anderen Verhältnissen auch 1-Phenylcumaron entsteht, haben wir noch nicht festgestellt.

Im Anschluss an diese Beobachtung sei mitgetheilt, dass das *o*-

Oxydiphenylbromessigsäurelacton, $C_6H_4 \begin{array}{c} O \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \\ \text{CBr} (C_6H_5) \end{array}$, von Bistrzycki und

Flatau²⁾ beim Behandeln mit Phosphorpentasulfid ein unter 20 mm Druck bei 189–191° übergehendes, stark bromhaltiges Oel ergiebt, das nach allen seinen Reactionen nichts anderes sein kann, als das mittels Phosphor-Tribromid oder -Oxybromid aus dem unbromirten Lacton nicht erhältliche 1-Brom-2-Phenylcumaron. Beim Impfen

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte 30, 127 [1897].

mit festem 2-Phenylcumaron oder starkem Abkühlen wird es, wie das entsprechende Chlorderivat, nicht fest und liefert bei der Reduction mit Alkohol oder Natrium quantitativ das bei 38° schmelzende 2-Phenylcumaran.

Diese Versuche sollen baldigst in grösserem Maassstabe wiederholt und durch Analysen und weitere Reactionen sichergestellt werden.

2-Phenyl-hydrocumaron und Jodwasserstoff.

5 g 2-Phenylcumaran wurden mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.7 fünf Stunden am Rückflusskühler gekocht, mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, mit Bisulfit und danach mit Bicarbonat gewaschen¹⁾, und schliesslich wurde aus der schwach blau fluorescirenden Lösung, die nur sehr schwache Halogenreaction gab, der Aether abdestillirt und das hinterbleibende zähe Oel in stark alkalischer Lösung mit Wasserdämpfen behandelt. Wäre eine erhebliche Menge der Jodverbindung vorhanden gewesen, so hätte jetzt 2-Phenylhydrocumaron zurückgebildet werden müssen; das war aber nicht der Fall, sondern es ging in geringer Menge ein fester, krystallinischer Körper über, der nach dem Umkrystallisiren bei 101° schmolz und identisch war mit der Verbindung, die Reuter (siehe die zweitvorhergehende Abhandlung) beim Behandeln des Jodwasserstoffeinwirkungsproductes mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure beobachtet hatte. Der von Reuter angegebene Schmp. 93° erwies sich nicht als richtig, denn das Reuter'sche Präparat zeigte nach sorgfältigem Umkrystallisiren den gleichen Schmp. 101° (A.).

Die im Kolben verbliebene, alkalische Lösung wurde nach starkem Ansäuern wieder mit Wasserdämpfen behandelt, wobei neben freiem Phenol noch sehr wenig des bei 63° schmelzenden Phenols von Reuter überging. Dass dieses Letztere nicht, wie Reuter vermuthete, *o*-Oxydiphenyläthan darstellt, konnte bewiesen werden durch die Darstellung dieser Verbindung aus dem oben beschriebenen *o*-Anisylphenyläthylen.

22 g klein geschnittenes Natrium werden mit einer Lösung von 10 g Anisylphenyläthylen in 150 ccm absolutem Alkohol übergossen; nach Beendigung der Reaction wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand ausgeäthert. Das aus dem Aether hinterbleibende Oel wurde mehrere Stunden mit verdünnter Permanganatlösung geschüttelt und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das gewonnene Oel siedete unter 11 mm Druck constant bei 160–161°, bildete ein farbloses Liquidum von campherähnlichem Geruch und erstarrte bei starker Abkühlung zu Krystallen vom Schmp. 26°. Permanganat wurde nicht mehr entfärbt. Ausbeute 85 pCt. an Anisylphenyläthan.

¹⁾ Vergl. Baeyer und Seuffert, diese Berichte, 34, 52 [1901].

0.2114 g Sbst.: 0.6568 g CO₂, 0.1442 g H₂O.

C₁₅H₁₆O. Ber. C 84.90, H 7.55.

Gef. » 84.74, » 7.63.

Zur Entalkylierung wurden 5 g mit 10 g Aetzkali und 30 g Alkohol 18 Stunden im Autoclaven auf 200° erhitzt. Der mit Wasser verdünnte Inhalt wurde durch ein nasses Filter filtrirt und die klare alkoholische Lösung mehrfach ausgeäthert. Auch hier geht das Phenol aus alkalischer Lösung quantitativ in den Aether hinein. Das gewonnene Oel wurde im Vacuum destillirt und siedete unter 12 mm Druck bei 177–178°. Es ist ein dickes, fast farbloses, stark lichtbrechendes Oel, das selbst in starker Kältemischung nicht erstarrt. Spec. Gew. = 1.0778 bei 20°, Brechungsindex $n_D = 1.5868$. Molekularrefraction ber. C₁₄H₁₄O $\bar{v} = 61.51$, gef. 61.72. Das *o*-Oxydiphenyläthan ist in kaltem Wasser kaum löslich, merklich in heissem, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und löst sich klar in verdünnter Natronlauge. Diese Lösung scheidet auf Zusatz von sehr concentrirter Natronlauge das Natriumsalz im Gegensatz zu dem bekannten *p*-Oxydiphenyläthan (vergl. unten) ölig aus und giebt beim Ausschütteln mit Aether das Salz an diesen ab.

0.1230 g Sbst.: 0.3829 g CO₂, 0.0818 g H₂O.

C₁₄H₁₄O. Ber. C 84.85, H 7.1.

Gef. » 84.9, » 7.4.

Das Phenylurethan des *o*-Oxydiphenyläthans, zunächst als zähe, glasige Masse erhalten, wird beim Behandeln mit Eisessig und Wasser krystallinisch und bildet dann nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder aus Ligroin weisse, glänzende Nadeln vom constanten Schmp. 99° (vergl. das Oxydiphenyläthylen).

Hieraus ergibt sich, dass das *o*-Oxydiphenyläthan ganz andere Eigenschaften besitzt, als das von Reuter beobachtete Phenol vom Schmp. 63°, und dass daher in diesem eine andere, durch eine noch nicht zu übersehende Reaction entstandene Oxyverbindung vorliegen muss. Der empirischen Zusammensetzung nach konnte vielleicht auch *p*-Oxydibenzyl vorliegen, eine Vermuthung, die durch das Auftreten einer *p*-Oxyverbindung beim Behandeln von *o*-Oxydiphenyläthylen mit Jodwasserstoff (vergl. unten) gerechtfertigt war. Doch sind die Eigenschaften dieser Verbindung, die wir deswegen darstellten, ganz andere.

p-Oxydibenzyl.

Der Methyläther des *p*-Oxydibenzyls ist bereits von Freund und Remse¹⁾ dargestellt worden. Diese leicht zugängliche Verbindung haben wir mit Hilfe von alkoholischem Kali entalkylirt, indem wir 10 g davon mit 20 g Aetzkali und 40 g Alkohol im Autoclaven 18 Stunden auf 200° erhitzten. Der mit Wasser verdünnte Inhalt wurde filtrirt, angesäuert und das sich sogleich krystallinisch abscheidende Phenol durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Glänzende Blättchen vom Schmp. 100–101°, leicht löslich

¹⁾ Diese Berichte 23, 2865 [1890].

in Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Ligroin und Petroläther. Aus natronalkalischer Lösung lässt es sich durch Aether leicht entziehen. Starkes Alkali fällt das Salz aus.

0.0826 g Sbst.: 0.2574 g CO₂, 0.0551 g H₂O.

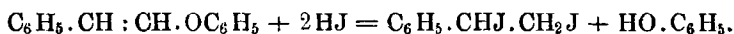
C₁₄H₁₄O. Ber. C 84.85, H 7.1.

Gef. » 84.99, » 7.5.

Das Phenylurethan bildet, aus Alkohol oder Ligroin krystallisirt, glänzende, weisse Blättchen vom Schmp. 150°.

Das Auftreten von freiem Phenol bei der Behandlung des 2-Phenylcumarans mit Jodwasserstoff legte die Vermuthung nahe, dass hier eine unerwartete Reaction Platz gegriffen haben müsse, und dies wurde durch die Untersuchung des obigen Nebenproductes A bestätigt. Diese Verbindung, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 101—102° schmolz und für die Reuter hatte geglaubt die Formel C₁₄H₁₄ als wahrscheinlich hinstellen zu müssen, ergab bei sorgfältig ausgeführter Analyse die Formel C₁₆H₁₂ und zeigte sich in allen Stücken als identisch mit dem β-Phenylnaphtalin von Zincke und Breuer, so vor allem im Schmelzpunkt und durch die Oxydation zu β-Phenylnaphtochinon.

Genau die gleiche Verbindung wurde aus dem ω-Phenoxystyrol, C₆H₅.CH:CH.OC₆H₅, erhalten, das, wie in der Einleitung dargelegt, voraussichtlich durch Jodwasserstoff ebenfalls in freies Phenol und Styroldijodid zerfallen musste:



Das dem Styrolenalkohol Zincke's entsprechende Dijodid lieferte dann den Kohlenwasserstoff, der durch Schmelzpunkt, Analyse und Molekulargewichtsbestimmung, sowie durch Ueberführung in das Naphtochinon identificirt wurde. Die Ausbeute an dem Kohlenwasserstoff, dessen Herstellung aus Phenoxystyrol¹⁾ und Jodwasserstoff ganz genau der aus 2-Phenylcumaron entsprach, war hier eine etwas

¹⁾ Das ω-Phenoxystyrol stellten wir durch vorsichtige Destillation der α-Phenoxyzimmtsäure dar und erhielten es als farbloses, aromatisch riechendes Oel vom Sdp. 174—175° bei 14 mm, 180° bei 16 mm Druck. Es färbt sich an der Luft ziemlich leicht dunkel. Spec.-Gew. = 1.0823 bei 18°, Brechungsindex n_D = 1.5935 bei 17.5°. Concentrirte Schwefelsäure verharzt das Oel völlig, Bromwasser wird sofort entfärbt, mit Aethylnitrit und Acetylchlorid entsteht ein festes Nitroschlorid vom Schmp. 97° (vergl. Klages). Die Ausbeute aus der Säure betrug 63—64 pCt.

0.1878 g Sbst.: 0.5873 g CO₂, 0.1069 g H₂O.

C₁₄H₁₂O. Ber. C 85.71, H 6.12.

Gef. » 85.3, » 6.4.

Genaueres über das ω-Phenoxystyrol und eine bequeme Methode zur Gewinnung der Phenoxyzimmtsäure folgt in einer späteren Abhandlung.

bessere als nach dem ersten Verfahren. Das abgespaltene Phenol wurde nachgewiesen. Die nach den beiden Methoden erhaltenen schuppenartigen, glänzenden Blättchen der Verbindung vom Schmp. 101—102° gaben folgende Analysenzahlen:

0.1438 g Sbst.: 0.4930 g CO₂, 0.0827 g H₂O. — 0.0785 g Sbst.: 0.2698 g CO₂, 0.0424 g H₂O.

C₁₆H₁₂. Ber. C 94.11, H 5.90.
Gef. » 93.50, 93.73, » 6.43, 6.04.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode in Benzol:

0.0814 g Sbst.: 13.783 g Benzol, Depression 0.144°.

M.-G. Ber. 204. Gef. 205.5.

Die Oxydation wurde mit den nach beiden Verfahren erhaltenen Producten genau nach den Angaben von Zincke und Breuer¹⁾ mit Chromsäure in Eisessig ausgeführt. Das in gelben Nadeln krystallisierende β -Phenylnaphtochinon schmolz bei 108—109°²⁾ und zeigte alle die dafür angegebenen Reactionen, löste sich in verdünnter Natronlauge mit blutrother Farbe, in alkoholischem Kali mit grüner, die beim Erwärmen in roth übergang, und in concentrirter Schwefelsäure, wie Bamberger und Chattaway³⁾ angeben, mit prachtvoll rothvioletter Farbe.

o-Oxy-diphenyläthylen und Jodwasserstoff.

Wir erwarteten, das ungesättigte Phenol durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in das *o*-Oxydiphenyläthan überführen zu können, genau wie sich Styrol so zum Aethylbenzol reduciren lässt, erhielten indessen unerwarteter Weise statt der Ortho- die Para-Verbindung. Wie in der Einleitung dargelegt, ist diese Reaction auf dieselbe Sprengung der Kohlenstoffbindung zurückzuführen, die wir beim isomeren 2-Phenylcumaran beobachteten. Daneben wurde freies Phenol nachgewiesen.

5 g *o* Oxydiphenyläthylen wurden unter Rückfluss 5—6 Stunden mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.7 gekocht, der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt und der ätherische Auszug davon mit Bisulfit und Bicarbonat gewaschen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein halogenfreies, blau fluorescirendes Oel, das starken Phenolgeruch besass. Es wurde in verdünnter Natronlauge aufgenommen, diese Lösung durch ein nasses Filter klarfiltrirt und dann wieder stark angesäuert. Das dabei ausfallende Oel wurde dann der Destillation im Vacuum unterworfen,

¹⁾ Ann. d. Chem. 226, 28 [1884]. ²⁾ Ann. d. Chem. 296, 29 [1897].

³⁾ Diese Berichte 26, 1749 [1893].

wobei zunächst bei 23 mm Druck zwischen 80° und 100° bald krystallinisch erstarrendes Phenol übergang, dann zwischen 170° und 210° ein dickes, braunes Oel, das ganz allmählich auch fest wurde. Das Phenol (1.4 g) wurde durch die Eisenchloridreaction sowie den Benzoyl-ester vom Schmp. 68—69° identificirt, die hochsiedende Verbindung bildete nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Ligroin schöne, glänzende Nadeln vom Schmp. 57—58°, die sich als völlig identisch mit dem von Koenigs¹⁾ dargestellten *p*-Oxydiphenyläthan herausstellten. In verdünnter Natronlauge löst es sich klar, concentrirte Lauge scheidet das Natriumsalz krystallinisch ab.

Aus verdünnter alkoholischer Lösung lässt sich das Phenol, wie wir fanden, ausäthern. Das Benzoat schmolz, wie Koenigs angiebt, bei 83°.

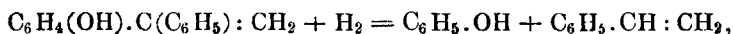
0.0776 g Subst.: 0.2406 g CO₂, 0.0501 g H₂O.

C₁₄H₁₄O. Ber. C 84.85, H 7.1.

Gef. » 84.6, » 7.2.

Die Ausbeute betrug 0.7—0.9 g. Der Vergleich mit dem oben beschriebenen *o*-Oxydiphenyläthan ergab völlige Verschiedenheit.

Zur Stütze unserer Annahme, dass das *o*-Oxydiphenyläthylen durch Jodwasserstoff in Phenol und Styrol gespalten werde:



und dass sich aus diesen Stücken dann die Paraverbindung wieder aufbaue, haben wir ein Gemisch von Phenol und reinem Styrol mit Jodwasserstoffsäure erhitzt und dabei dieselbe Verbindung vom Schmp. 57—58° erhalten. Dass daneben aber etwas der *o*-Verbindung entstehe, haben schon Koenigs und Carl²⁾ vermuthet, und wir haben bei dieser Gelegenheit dies als Thatsache feststellen können, da wir mit den Eigenschaften des *o*-Phenols vertraut waren.

Die Trennung der Isomeren geschah in der Weise, dass das nach den genannten Autoren erhaltene Phenolgemisch im Vacuum destillirt und das unter 12 mm Druck bei 170—190° Uebergangende mit Hilfe der verschiedenen Löslichkeit der Natriumsalze zerlegt wurde. Etwa 15 g des Gemisches wurden in verdünnter Natronlauge gelöst und dann mit 15—20-procentiger Natronlauge im Ueberschuss versetzt. Das ausfallende feste Natriumsalz wurde von der Lauge getrennt, diese angesäuert und das frei werdende Oel mit Aether extrahirt. Es wurde noch einmal genau so behandelt, wobei nur noch wenig Natriumsalz ausfiel. Aus der alkalischen Lösung wurde jetzt ein Oel erhalten (3.4 g), das unter 13 mm Druck bei 178—179° übergang selbst in starker Kältemischung nicht erstarrte und ein bei 99° schmelzendes Phenylurethan lieferte. Diese Beobachtungen und die Analysen ergaben die Identität mit dem oben beschriebenen *o*-Oxydiphenyläthan.

¹⁾ Diese Berichte 23, 3144 [1890]; 24, 3894 [1891].

²⁾ Diese Berichte 24, 3894 [1891].

0.1638 g Sbst.: 0.5106 g CO₂, 0.1096 g H₂O.

C₁₄H₁₄O. Ber. C 84.9, H 7.1.

Gef. » 85.2, » 7.5.

Es war etwa ein Drittel der Orthoverbindung neben zwei Dritteln des *p*-Oxydiphenyläthans entstanden.

Zur weiteren Charakterisirung des *p*-Oxydiphenyläthans haben wir noch das bisher nicht beschriebene Phenylurethan dargestellt, das, aus Ligroin krystallisirt, schöne, glänzende, weisse Nadeln vom Schmp. 111^o bildete.

0.2138 g Sbst.: 8 ccm N (20^o, 770 mm).

C₂₁H₁₉O₂N. Ber. N 4.42. Gef. N 4.34.

Die Untersuchung der phenylirten Cumarone wird fortgesetzt.

Rostock, im October 1903.

678. Carl Bülow und G. Issler: Beitrag zur Kenntniss der Derivate des 7-Oxychinolins.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 14. November 1903.)

Vor kurzem haben Bülow und Issler¹⁾ über den Aufbau des 2-Methyl-4-phenyl-7-oxychinolins aus 1.3-Amidooxybenzol und Benzoyl-aceton und über seinen Abbau bis zum 2-Methyl-4-phenylpyridin berichtet, woraus hervorging, dass das genannte »Diketon« auch bei dieser Synthese in der Ketoenolform reagirt. Durch das sich häufende Thatsachenmaterial wird man mehr und mehr zu folgender Annahme gedrängt:

1.3-Diketone, in denen zwei freie Carbonylgruppen vorhanden sind, kennzeichnen sich als solche nur unter aussergewöhnlichen Umständen. Sie reagieren ganz überwiegend als Ketoenole, ausgedrückt durch die allgemeine Formel X.C(OH):CH.CO.X', wo X und X' aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste irgend welcher Art sind.

Aus den ihrer Constitution nach genau erforschten Condensationsproducten des Benzoylacetons und Benzoylacetophenons mit Phenolen und Aminen zu Benzopyranol- und Chinolin-Derivaten folgt ferner — zunächst allerdings nur für die genannten »1.3-Diketone« —, dass wenn wir sie als Verbindungen betrachten, in denen ein zweiwerthiger X.C(OH)- und ein einwerthiger X.CO-Säurerest durch die Methenyl-

¹⁾ Bülow und Issler, diese Berichte 36, 2447 [1903].