

schreiben. Aus demselben Grunde habe ich die auf den Gegenstand bezügliche Veröffentlichung<sup>1)</sup> nicht so beschleunigt, wie ich es gethan hätte, wenn die Priorität mir nicht gesichert erschienen wäre.

Wenn ich auf die Mittheilung von Werner und Zilkens<sup>2)</sup> hin meine Ansprüche nicht betonte, so lag dies an der geringen Bedeutung, die ich der ganzen, höchstens eine Methylierung und Aethylierung gestattenden Methode beimaass und einer Prioritätsstreiterei für unwerth hielt, wie solches aus der Fassung der einleitenden Sätze meiner Mittheilung wohl zur Genüge hervorgeht.

Da die letzte Notiz von Werner mich indessen in ein falsches Licht setzen könnte, fühle ich mich bewogen, die mir auf dem Gebiete der Synthese von Kohlenwasserstoffen mittels Methylsulfat zustehende Priorität etwas mehr zu beleuchten.

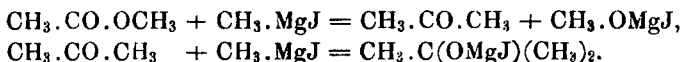
Die nach Werner etwa aus meiner Veröffentlichung herauszu-lesende Annahme, als habe sich dieser Forscher wissentlich über meine Ansprüche hinweggesetzt, hat mir übrigens stets fern gelegen.

Aachen, Technische Hochschule.

#### 75. J. Houben: Ueber die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Lactone. I.

(Eingegangen 21. Januar 1904: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Bei der Einwirkung von Alkylmagnesiumsalzen auf Säureester entstehen entweder Derivate tertiärer Alkohole oder Kohlenwasserstoffe, die sich durch Annahme einer Wasserabspaltung von den betreffenden Alkoholen ableiten lassen<sup>3)</sup>. Nach dem, was man über die Reactionen von Zinkalkylen mit Säure-Chloriden, -Anhydriden und in einigen Fällen auch -Estern weiss, verläuft die Umsetzung von Magnesiumalkylen mit Estern in zwei Phasen, wenn auch so rasch, dass sich das Zwischenproduct nicht wie bei der Freund'schen Ketonsynthese fassen lässt<sup>4)</sup>. Wahrscheinlich geben folgende Gleichungen den Verlauf der Reaction zwischen Essigester z. B. und Methylmagnesiumjodid wieder:



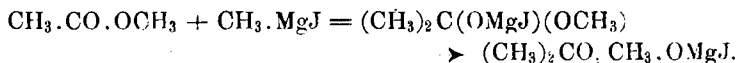
<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3083 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 2116 [1903].

<sup>3)</sup> Grignard, Ann. chim. phys. [7] 24, 473.

<sup>4)</sup> Vergl. Grignard, Revue générale des sciences pures et appliquées 14, No. 20, 1046.

Indessen würden die Reaktionsproducte der ersten Phase auch durch einen anderen Verlauf der Umsetzung sich erklären lassen:



Vielfache Versuche zur Darstellung von Ketonen und Aldehyden<sup>1)</sup> mittels der Grignard'schen Magnesiumverbindungen liessen mich nach den Bedingungen forschen, unter denen die Reaction bei der ersten Phase stehen bleiben könnte. Die unterdessen erschienene interessante Mittheilung von Gattermann und Maffezzoli<sup>2)</sup> zeigt jetzt einen Weg zur Lösung der Aufgabe. Zum gleichen Zweck untersuchte ich die Umsetzungen der Alkylmagnesiumsalze mit inneren Estern, Lactonen also, in der Hoffnung, das Reactionsproduct der ersten Phase hier vielleicht isoliren zu können. Denn der Umstand, dass die veresterte Hydroxylgruppe mit demselben Rest verbunden war, wie die Gruppe saurer Function, konnte auf die Reaction von Einfluss sein<sup>3)</sup>.

Wie aus dem Folgenden ersichtlich, liess sich das gewünschte Ziel thatsächlich in einem Falle erreichen und das Product der ersten Phase, das hier den Charakter nicht eines Ketons, sondern eines Ketophenols haben musste, quantitativ gewinnen.

Es war von vornherein wahrscheinlich, dass die Umsetzungen der Alkylmagnesiumsalze mit inneren Estern denjenigen mit Fettsäureestern analog sein würden. Beim Butyrolacton, dem einfachsten  $\gamma$ -Lacton, z. B. sollte hierbei zunächst ein 1.4-Ketolat und weiterhin

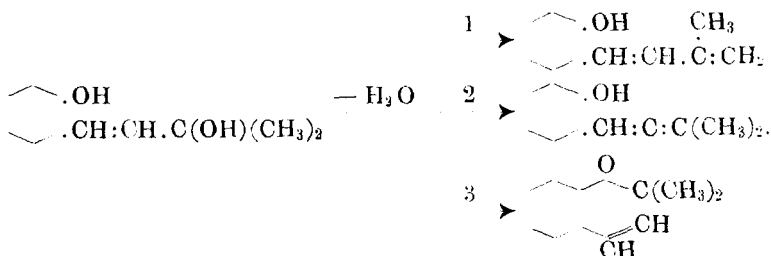
<sup>1)</sup> In dieser Absicht begann ich bereits vor über Jahresfrist, zunächst gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. L. Kesselkaul, die Untersuchung der Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloïden auf Acetamid, Form- und Acet-Anilid, die in Folge längerer Verhinderung meines Mitarbeiters von mir allein nur langsam gefördert werden konnten. Auf Grund des Erscheinens der Mittheilung von Béis (Compt. rend. 137, 573) brach ich daher diese Arbeiten ab und untersuchte die Einwirkung der Alkylmagnesiumhaloïde auf Dialkylurethane, Natrium- und Methyl-Formanilid, womit ich noch beschäftigt bin. Mit Hrn. L. Bouveault, der nach einer eben erschienenen Mittheilung disubstituirte Formamide schon vor mir dahin untersucht hat (vergl. Compt. rend. 137, 987), habe ich mich über die Weiterführung meiner Arbeiten brieflich verständigt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 4152 [1903]. Vergl. auch Tschitschibabin, diese Berichte 37, 186 [1904].

<sup>3)</sup> Eine andere Erwägung führte mich dazu, die Einwirkung von Alkylmagnesiumsalzen auf Phenylester zu untersuchen, worüber ich demnächst berichten werde.



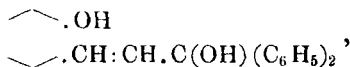
Der aus dem Endproduct mittels Wasser zuerst wohl entstehende Dimethyl-*o*-cumaralkohol kann nun augenscheinlich in drei verschiedenen Richtungen Wasser abspalten:



Geschieht dies in der an dem Schema mit 1 oder 2 angedeuteten Richtung, so müssen Verbindungen phenolischen Charakters entstehen, während, wenn die Wasserabspaltung nach 3 erfolgt, ein ätherartiges Product von neutralen Eigenschaften zu erwarten ist.

Die Untersuchung hat ergeben, dass bei der Einwirkung von Methyl- und Aethyl-Magnesiumhaloïd auf Cumarin Producte von ätherartigem Typus entstehen. Es dürfte damit eine allgemein brauchbare Methode gefunden sein, in Lactonen den doppelt gebundenen Sauerstoff durch zwei Methyl- oder Aethyl-Gruppen zu ersetzen. Aus dem Cumarin entstehen hierbei Verbindungen, die der Klasse der Benzpyrene angehören und unter Annahme der Bezeichnung von Kostanecki, der das hydrirte Benzpyren mit dem Namen »Chroman« belegt, Chromene genannt werden mögen.

Abweichend vom Methyl- und Aethyl-Magnesiumjodid reagirt mit Cumarin das Phenylmagnesiumbromid; oder vielmehr das entstehende Endproduct hat einen anderen Typus, nämlich den eines Phenolalkohols, indem die durch Zersetzung des Reaktionsgemisches mit angesäuertem Wasser entstehende Verbindung,



wahrscheinlich in Folge sterischer Hinderung, kein Wasser abspaltet. Vielmehr lässt sich der entstandene Diphenyl-*o*-cumaralkohol ohne Schwierigkeit isoliren und sogar mittels concentrirter Schwefelsäure nicht in das correspondirende Diphenylchromen oder Phenylflaven überführen.

In noch anderer Weise reagirt das Benzylmagnesiumchlorid, das, wie von anderer Seite festgestellt wurde, auch auf Oxymethylen nicht wie die übrigen Alkylmagnesiumsalze einwirkt. So entsteht nach

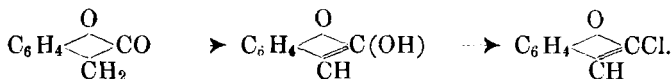
Tiffeneau und Delange<sup>1)</sup> in diesem letzteren Falle anstatt des zu erwartenden Derivates des primären Phenyläthylalkohols das des *o*-Toluylalkohols<sup>2)</sup>. Mit Cumarin liefert das Benzylmagnesiumchlorid weder ein disubstituirtes Chromen noch einen Dibenzyl-*o*-cumaralkohol, vielmehr in annähernd quantitativer Ausbeute ein Ketophenol folgender Structur:



Zur Erklärung der Entstehung dieses Productes könnte man die Annahme machen, das Cumarin vermöge auch in einer Hydroxylnebenform zu reagiren:



Etwas Aehnliches ist bereits von Stoermer und Gräler<sup>3)</sup> beim Lacton der *o*-Oxyphenyllessigsäure angenommen und zur Erklärung für den Uebergang desselben in das 1-Chlorcumarone bei der Behandlung mit Phosphoroxchlorid verwerthet worden:



Ebenso hat Stoermer auch den Uebergang des Lactons der *o*-Oxydiphenyllessigsäure in das 1-Chlor-2-phenylcumarone gedeutet<sup>4)</sup>.

Indessen stellte es sich heraus, dass ein Molekül Benzylmagnesiumchlorid auf je ein Molekül Cumarin genügt, Letzteres so gut wie quantitativ in das erwähnte Ketophenol überzuführen. Weiteres Benzylmagnesiumchlorid tritt nicht mehr in Reaction, während von Methyl- und Aethyl-Magnesiumjodid stets je zwei Moleküle sich mit einem Molekül des Lactons umsetzen. Es bleibt also kaum etwas Anderes übrig als anzunehmen, die Reaction sei durch eine sterische Hinderung auf ihre erste Phase beschränkt und verlaufe im übrigen analog

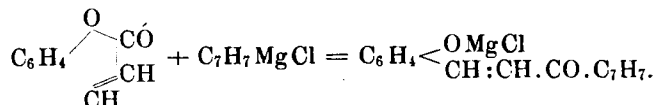
<sup>1)</sup> Compt. rend. 137, 573.

<sup>2)</sup> Versuche, die ich vor längerer Zeit auf diesem Wege ausgeführt habe, lieferten ebenfalls keinen Phenyläthylalkohol, vielmehr einen Alkohol von annähernd demselben Siedepunkt wie Benzylalkohol. Die Verbrennungszahlen stimmten indessen auf Phenyläthylalkohol, was ich auf eine Verunreinigung mit Kohlenwasserstoffen zurückführte.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 313, 55.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 36, 3950 [1903].

der ersten Phase der Einwirkung von Halogenmagnesiumalkylen auf Säureester, also wahrscheinlich entsprechend der Gleichung:

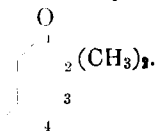


Jedenfalls zeigt die Entstehung des Ketophenols bei der Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Cumarin, dass nicht alle Keto-Gruppen auf alle Alkylmagnesiumhaloide reagieren, solche vielmehr in gewissen Fällen unangegriffen bleiben. Es sei hier an die Arbeiten von Harries<sup>1)</sup> und seinen Mitarbeitern erinnert über den Einfluss benachbarter Doppelbindungen auf die Reactivität von Ketogruppen gegenüber dem Hydroxylamin und an die Untersuchungen Posner's<sup>2)</sup> über die Einwirkung ungesättigter Ketone auf Mercaptane. Beide Forscher zeigen, dass die Nachbarschaft von Lückenbindungen unter Umständen den Verlust der Reactionsfähigkeit von Ketogruppen den betreffenden Reagentien gegenüber zur Folge hat. Es wäre daher auch vielleicht bei der Erklärung der Entstehung des Ketophenols aus Cumarin ausser der sterischen eine chemische Hinderung in Betracht zu ziehen. Doch ist eine solche weniger wahrscheinlich, weil die CO-Gruppe des Cumarins dem Methyl- und Aethyl-Magnesiumjodid gegenüber eine so grosse Reactionsfähigkeit zeigt. Immerhin sind auch hierbei Beobachtungen gemacht worden, die eine chemische Hinderung nicht absolut von der Hand weisen lassen. Ich hoffe, darüber bald in einer weiteren Mittheilung berichten zu können.

### Experimentelles.

#### Einwirkung von Cumarin auf Methylmagnesiumjodid.

#### Synthese des 2.2-Dimethyl-1.2-chromens,



10.9 g in einem mit Schlangenkühler und Trockenrohr verbundenen Rundkolben befindliches Magnesiumband wurden mit 400 ccm trockenem Aether übergossen und allmählich 65 g Jodmethyl, etwas mehr als die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 230, 2726 [1897]; 31, 1371 [1898]; 32, 1315 [1899]. Ann. d. Chem. 330, 185 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 1395 [1901]; 35, 799 [1902]; vergl. auch 32, 2801 [1899]; 33, 2983 [1900]; 34, 1395, 2613 [1901]; 35, 493, 799 [1902]; 36, 4305 [1903].

berechnete Menge (63.6 g), zutropft. Nachdem sich alles Metall bis auf geringe Reste gelöst hatte, wurden 30 g in absolutem Aether gelöstes Cumarin unter Kühlung des Kolbens mit Eiswasser langsam zutropft und die braun gefärbte Reaktionsmasse nach mehrstündigem Stehen zunächst mit Eis, dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die sich bildende ätherische Schicht wurde abgenommen und mit den durch viermaliges Ausschütteln der anderen, wässrigen Schicht gewonnenen Auszügen vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und destillirt. Nach Verjagung des Aethers ging die Hauptmenge des Reaktionsproductes, mehrmals im Vacuum fractionirt, schliesslich unter 11 mm Druck bei 92—93° als wasserklare Flüssigkeit über. Unter 13.5 mm lag der Siedepunkt bei 95—96°, unter 14 mm Druck bei 97°. Die Verbindung enthielt geringe Mengen Jod und färbte sich am Licht nach kurzem Stehen, selbst bei wiederholter Destillation, immer wieder rosenroth. Durch zahlreiche Fractionirungen wurde aber endlich ein Präparat erhalten, das bei der Elementaranalyse stimmende Zahlen lieferte.

0.2135 g Sbst.: 0.6457 g CO<sub>2</sub>, 0.1443 g H<sub>2</sub>O.

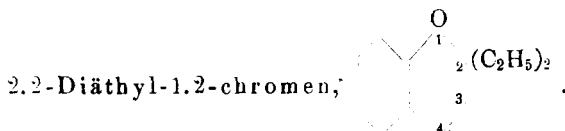
C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 82.45, H 7.55.

Gef. » 82.59, » 7.56.

Die Verbindung wurde in einer Menge von 26 g erhalten, was einer Ausbeute von 80 pCt. entspricht (berechnet auf das angewandte Cumarin).

In geringer Menge wurde auch noch eine höher siedende, ölige Substanz gewonnen, die noch nicht untersucht ist.

Das Dimethylchromen reagirt auf Lakmus neutral. Es besitzt einen sehr anhaftenden, theerigen Geruch, der gleichwohl in grosser Verdünnung etwas an Tuberosen erinnert, und ist ausgesprochen halochrom. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich purpur- bis bordeaux-roth.



Ebenso wie aus Cumarin und Methylmagnesiumjodid das 2-Dimethylchromen, entsteht mit Aethylmagnesiumbromid das Diäthyl-derivat.

Zur Anwendung kamen 15 g Magnesiumband, 80 g Aethylbromid (berechnet 74.6 g) und 50 g Cumarin. Da man zur Lösung einer solchen Menge Cumarin ziemlich viel Aether bedarf, wurde ein 2 L fassender Rundkolben verwandt, im Uebrigen ebenso wie bei der Synthese des Dimethylchromens verfahren.

Das Diäthylchromen destillirte als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit unter 15 mm Druck bei 126—127° und wog 31 g. Die Ausbeute betrug also 48.8 pCt. der theoretischen. Sie wird stark einträchtig durch die Entstehung hoch siedender, zum Theil harziger Producte, die hier in grösserer Menge auftreten als bei der Darstellung des Dimethylchromens. Diese Nebenproducte werden noch untersucht.

0.2320 g Sbst.: 0.7025 g CO<sub>2</sub>, 0.1777 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 82.93, H 8.57.

Gef. » 82.70, » 8.57.

Die Verbindung färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure ebenfalls roth. Beim Stehen an der Luft und besonders im Licht wird sie braun, so lange sie auch nur ganz geringe Mengen Brom enthält, von denen sie sich auch durch sehr oft wiederholte Destillation kaum befreien lässt.

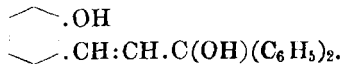
Einwirkung von Cumarin auf Isopropylmagnesiumbromid.

Mit Isopropylmagnesiumbromid liefert Cumarin hauptsächlich hoch siedende und harzige Producte.

10 g Magnesiumband in 400 ccm Aether mittels 55 g Isopropylbromid gelöst und mit 30 g in Aether gelösten Cumarins allmählich versetzt, führten, in der beschriebenen Weise verarbeitet, zu einer braunen, zähflässigen Masse, die bei der Destillation mit Wasserdampf nur einige Gramm eines schwer übergelenden Oeles von schwachem Geruch ergab. Etwas bessere Ausbeute lieferte ein zweiter Versuch, in welchem 41 g Isopropylbromid, 8 g Magnesium und 24 g Cumarin zur Verwendung kamen und die Reactionsmasse statt im Dampfstrom unter vermindertem Druck destillirt wurde. Nach mehrfach wiederholter Fractionirung wurden etwa 6 g eines unter 11 mm Druck bei 136—141° übergelenden Oeles erhalten. Doch war die Substanz noch stark bromhaltig und wegen ihrer geringen Menge durch weitere Destillationen nur mit beträchtlichem Verlust zu rectificiren. Zwei Elementaranalysen gaben Werthe, die auf keinen der in Betracht zu ziehenden Körper stimmten. Doch kamen sie der Zusammensetzung eines Diisopropylchromens am nächsten.

Cumarin und Phenylmagnesiumbromid.

Synthese des Diphenyl-*o*-cumaralkohols.



Zur Anwendung kamen 10 g Magnesium, 65 g Brombenzol und 30 g Cumarin, die in schon beschriebener Weise zur Umsetzung ge-



bracht wurden. Das Reactionsproduct stellte nach dem Verjagen des Aethers ein braunes, von Krystallen durchsetztes Oel dar. Die Krystalle wurden durch Filtration getrennt und sodann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Nach mehrfacher Wiederholung letzterer Operation wurden so 10 g einer bei 164—166° schmelzenden Verbindung erhalten, die analysirt wurde.

0.4095 g Sbst.: 1.2467 g CO<sub>2</sub>, 0.2368 g H<sub>2</sub>O. — 0.2310 g Sbst.: 0.7032 g CO<sub>2</sub>, 0.1145 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> O.	Ber. C 88.69,	H 5.67.
C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> .	» » 83.40,	» 6.00.
	Gef. » 83.03, 83.13,	» 6.42, 5.54.

Die Resultate der Elementaranalyse gestatteten keinen Zweifel, dass ein Körper von der Structur eines Diphenylchromens nicht entstanden sein konnte. Andererseits stimmten sie auch nicht mit der genügenden Schärfe auf einen Diphenyl-*o*-cumaralkohol. Zur Reinigung wurde die Substanz, deren Schmelzpunkt constant blieb, noch verschiedene Male umkrystallisirt, schliesslich zur Entfernung etwa noch vorhandener Spuren Cumarin mit Wasser ausgekocht und alsdann aus Benzol umkrystallisirt, welches sie in der Wärme ziemlich gut auflöst. Nach mehrtägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure wurde die Substanz abermals analysirt und gab jetzt Zahlen, die keinen Zweifel daran lassen, dass die Verbindung die procentische Zusammensetzung eines Diphenyl-*o*-cumaralkohols besitzt.

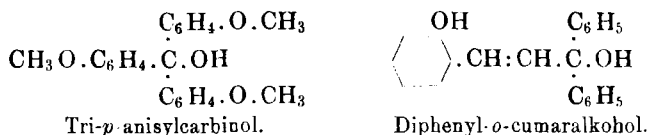
0.1924 g Sbst.: 0.5885 g CO<sub>2</sub>, 0.1035 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> .	Ber. C 83.40, H 6.00.
	Gef. » 83.53, » 6.02.

Sie zeigte indessen ein Verhalten, dass es im Anfange Bedenken erwecken konnte, sie thatsächlich als einen Phenolalkohol anzusprechen. So schien sie in wässriger Natronlauge so gut wie unlöslich. Eine nähere Untersuchung zeigte indessen, dass die Substanz doch ein Phenolat zu bilden vermag, welches aber ausserordentlich schwer löslich in Wasser ist, wodurch seine Entstehung gehemmt wird. Im übrigen zeigt der Diphenyl-*o*-cumaralkohol interessante Eigenschaften und wird deshalb weiter von mir studirt werden. Die Hydroxylgruppe der Seitenkette hat ähnliche Natur wie die des Triphenyl- und Trianisyl-Carbinols<sup>1)</sup> und befähigt die Verbindung zur Bildung von Carboniumsalzen, die durch die fesselnden Untersuchungen von v. Baeyer und Villiger so ungemein interessant geworden

<sup>1)</sup> A. v. Baeyer und Villiger, diese Berichte 35, 1194, 3013 [1902].

sind. Ein Vergleich des Tri-*p*-anisylcarbinols mit der vorliegenden Verbindung erklärt die Analogie eines Theiles ihrer Eigenschaften:



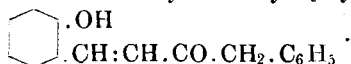
Das kürzlich von mir synthetisirte Tribenzylcarbinol<sup>1)</sup> beabsichtige ich in den Kreis einer vergleichenden Untersuchung mit hinein-zuziehen, um womöglich den Einfluss festzustellen, der auf die Basicität oder vielmehr die basischen Eigenschaften der Triphenylcarbinole dadurch ausgeübt wird, dass die Phenyle nicht direct, sondern erst durch Vermittelung gesättigter und ungesättigter Ketten mit der C.OH-Gruppe in Verbindung treten.

Die Halochromie des Diphenyl-*o* cumaralkohols tritt besonders schön in die Erscheinung, wenn man das mittels Schwefelsäure zersetzte Reactionsgemisch, wie es bei der angegebenen Darstellungsweise erhalten wird, mehrere Male mit Aether durchgeschüttelt hat. Die wässrige, schwefelsaure Schicht nimmt alsdann eine schöne rosenrothe Farbe an, während die aufschwimmende ätherische Lösung farblos oder schwach gelblich ist.

Wie erwähnt, entsteht bei der Reaction von Phenylmagnesiumbromid auf Cumarin auch noch ein flüssiges Reactionsproduct, das weiter untersucht wird.

#### Cumarin und Benzylmagnesiumchlorid.

##### Synthese von Benzyl-*o*-Oxystyryl-keton.



Bei dem ersten Versuch, in welchem Benzylmagnesiumchlorid auf Cumarin zur Einwirkung gelangte, nahm ich zunächst an, es würden,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3088 [1903]. Bezüglich der hier von mir verwandten Methode macht A. N. Reformatsky (Chemikerzeitung 1903, Nr. 102 S. 1256) auf eigene Arbeiten aufmerksam, die in der Mai-Sitzung vorigen Jahres der Russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg vorgetragen sind und das Wesentliche des Verfahrens enthalten sollen. Demgegenüber sei bemerkt, dass in dem Referat über diese Sitzung (Chemikerzeitung 1903, Nr. 57, S. 720 und Nr. 58 S. 730) nichts von solchen Arbeiten, ja selbst der Name Herrn Reformatsky's nicht, erwähnt ist. Uebrigens war meine Arbeit im Mai 1903 fast abgeschlossen. Ihre Veröffentlichung hat sich verzögert, weil von anderer Seite gemachte, von meinen Befunden abweichende Angaben, mich zur Wiederholung zwecks Nachprüfung einer Verbindung veranlassten.

entsprechend den vorher gemachten Erfahrungen bezüglich der Umsetzungen des Lactons mit Methyl-, Aethyl- und Phenyl-Magnesiumhaloiden, zwei Molekeln der Magnesiumverbindung mit je einer Cumarinmolekel reagiren. Danach berechneten sich auf 30 g Cumarin 52 g Benzylchlorid und 10 g Magnesium. Da sich indessen bei der Einwirkung ätherischen Benzylchlorids auf Magnesium stets ca. 35 pCt. Dibenzyl bilden, wurden, um diesem Umstand Rechnung zu tragen, 80 g des Chlorids und 16 g Metall verwandt auf 30 g des Lactons. Schon beim Eintropfen der absolut-ätherischen Cumarinlösung in die Magnesiumlösung schien es, als ob die Umsetzung bei weitem nicht mit der in den früheren Fällen beobachteten Heftigkeit verlaufe. Es entstand schliesslich eine klare, intensiv gelbe Lösung, die auch bei tagelangem Stehen sich nicht veränderte. Bei den vorher beschriebenen Versuchen war hierbei stets eine fortschreitende Verharzung und Dunkelfärbung aufgetreten. Als nun das Reaktionsgemisch mittels Eis zersetzt wurde, bewies eine heftige Reaction, dass ein grosser Theil des Benzylmagnesiumchlorids noch unverbraucht geblieben sein müsse, was, da die Cumarinlösung bis zum letzten Tropfen deutlich reagirt hatte, zunächst sehr auffallend war. Eine Destillation der wie üblich in ätherischer Lösung gewonnenen Verbindung ergab bedeutende Mengen von Toluol und, wie erwartet, Dibenzyl. Die Hauptfraction sammelte sich bei 210—225° unter 13.5 mm Druck und wog 42 g. Im Destillationskolben verblieb ein ca 8 g wiegender Rückstand, der, in einen kleineren Kolben gebracht, ebenfalls unter ähnlichen Constanten wie die Hauptfraction überging und daher mit dieser vereinigt weiter fractionirt wurde. So wurde nach mehrfacher Destillation unter vermindertem Druck ein klares, gelbes, zähflüssiges Oel vom Sdp. 217—219° bei 12 mm Druck erhalten.

Das Gewicht der gewonnenen Verbindung betrug 47 g. Wenn ein Dibenzyl-*o* cumaralkohol entstanden wäre, so hätte die theoretisch zu berechnende Ausbeute aus 30 g Cumarin 68 g, im Falle des Entstehens eines Diphenylchromens 64 g an Reactionsproduct betragen. Da ziemlich quantitativ gearbeitet worden war, so liess sich die um soviel geringere Ausbeute nur durch einen anderen Reactionsverlauf erklären. Die Elementaranalyse gab hier einen Anhaltspunkt. Die sich ergebenden Werthe stimmten weder auf ein Chromen noch auf einen *o*-Cumaralkohol, sondern auf die Zusammensetzung eines Benzyl-*o*-Oxystyryl-ketons.

0.3400 g Sbst.: 1.0043 g CO<sub>2</sub>, 0.1863 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 88.42, H 6.46.

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. » » 83.59, » 6.71.

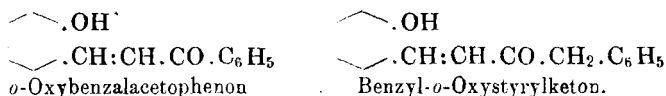
C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. » » 80.64, » 5.92.

Gef. » 80.67, » 6.13.

Ein zweiter Versuch zeigte, dass die Verbindung thatsächlich quantitativ entsteht, wenn auf je ein Molekül Cumarin ein Molekül der Magnesiumverbindung zur Verwendung kommt.

Die Substanz lässt ihre Eigenschaften als Ketophenol bezüglich der Phenolatbildung weit besser erkennen als dies beim Diphenyl-*o*-cumaralkohol der Fall war. Zwar löst kalte, wässrige Natronlauge sie auch nur sehr schwierig auf, beim Erwärmen indessen nicht unbedeutend. Säuren fallen aus der alkalischen Lösung das Ketophenol wieder aus. Die leichtere Löslichkeit des Körpers beruht wohl darauf, dass der hemmende Einfluss einer mit Phenylen verbundenen C.OH-Gruppe nicht besteht, wie Letzteres beim Diphenyl-*o*-cumaralkohol der Fall ist. Auch das Triphenylcarbinol wirkt bekanntlich nicht auf Alkalien ein.

Das Benzyl-*o*-Oxystyrylketon nähert sich in seiner Farbe ebenso wie in seiner Structur dem Benzalacetophenon. Es stellt das *o*-Oxyderivat eines Homologen dieses Körpers dar:



Kostanecki hat dem Benzalacetophenon den Namen »Chalkon« beigelegt, um dessen Derivate kurz benennen zu können<sup>1)</sup>. Das nächst höhere Homologe des Chalkons, das Benzylstyrylketon, liesse sich dementsprechend mit dem aus »Chalkomon« zusammengezogenen Namen »Chalmon« bezeichnen. Dadurch würden beim Studium der Derivate dieses Ketons, wie des eben beschriebenen *o*-Oxychalmoms, all zu formlose Wortungethüme jedenfalls vermieden.

#### Cumarin und $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid.

Während bei der Einwirkung ätherischen Benzylchlorids auf Magnesium ca. 35 pCt. Dibenzyl entstehen, tritt bei der Darstellung des  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromids das analoge Nebenproduct, wenn überhaupt, jedenfalls in viel geringerer Menge auf. Dies schloss ich aus Resultaten, die in Fortsetzung früherer Versuche<sup>2)</sup> über Synthesen von Carbonsäuren mittels der in der aliphatischen Reihe zuerst von Grignard<sup>3)</sup> angewandten Methode bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid erhalten wurden. Es gelang hierbei, die  $\alpha$ -Naphthoësäure in einer Ausbeute von fast 90 pCt. der theoretischen zu synthetisiren. (Ueber diese Versuche wird in

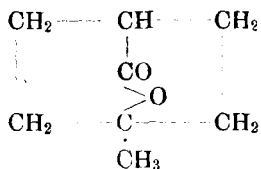
<sup>1)</sup> Kostanecki und Tambor, diese Berichte **32**, 1923 [1899].

<sup>2)</sup> Houben und Kesselkaul, diese Berichte **35**, 2519, 3695 [1902].

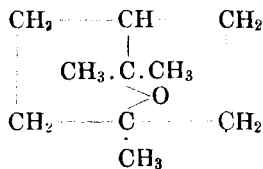
<sup>3)</sup> Ann. chim. phys. (7) **24**, 435.

Kürze berichtet.) Bei der Umsetzung des Cumarins nahm ich daher nur einen geringen Ueberschuss der Organomagnesiumverbindung. Unter Berechnung von zwei Mol. der Magnesiumverbindung auf je ein Mol. des Lactons kommen auf 25 g Cumarin 71 g  $\alpha$ -Naphthylbromid und 8.3 g Magnesium. Angewandt wurden 86 g Bromid und 10 g Metall. Das Reactionsproduct liess sich auf die beschriebene Weise leicht gewinnen, doch zeigte es sich schwierig, die Substanz durch Destillation unter vermindertem Druck zu isoliren. Selbst bei einer 300° überschreitenden Temperatur des Luftbades und einem Druck von 12 mm blieben noch ca. 50 g des Products im Destillationskolben. (Vor der Destillation angestellte Versuche, den Körper durch Krystallisation zu reinigen, waren erfolglos geblieben.) Nach dem Erkalten stellte dieser Rückstand ein braunes, festes, colophonumartiges Harz dar, auf dessen Analyse verzichtet wurde. Wenn man auf Grund der erhaltenen Menge und in Berücksichtigung der Annahme, dass sich wahrscheinlich nur wenig Dinaphthyl bildete, andere Nebenproducte aber bei der angewandten Temperatur jedenfalls zum grössten Theil übergehen mussten, eine Vermuthung aufstellen will, so ist auch hier die Reaction bei der ersten Phase stehen geblieben und ein *o*-Oxy-styryl- $\alpha$ -naphthyl-keton entstanden, zumal sich ein Dinaphthyl-*o*-cumaralkohol wahrscheinlich leicht durch Krystallisation hätte gewinnen lassen. Von letzterer Verbindung hätten ca. 70 g, von einem Dinaphthylchromen 65.8 g, von dem Ketophenol ca. 47 g sich bilden müssen. Der letzten Zahl kommt das Gewicht des hoch siedenden Reactionsproducts am nächsten.

Die vorstehend beschriebenen Verbindungen sollen durch Studium ihrer Reductions- und Oxydations-Producte, sowie anderer Derivate näher untersucht werden. Ausserdem beschäftigen mich eine Reihe anderer Lactone, an welchen ich die Allgemeinheit der behandelten Reactionen feststellen will, um alsdann den Aufbau des Cineols und cineolartiger Verbindungen zu versuchen. So würde sich das Cineol vielleicht aus dem Lacton der Methyl-(4)-cyclohexanol-(4)-carbon-säure-(1) synthetisiren lassen.



4-Methyl-1.4-Cyclohexanolid



Cineol.

Inwieweit sich die Reaction zur Entscheidung von Structurfragen bei desmotropen Lactonderivaten, wie z. B. beim Phenolphthalein, eignet, muss erst erforscht werden.

Auch die Untersuchung alkylirter Lactame, wie des *N*-Methylcarbstyrils, des Methylanthranils und solcher ringförmiger Körper, die die Gruppe  $\text{.CO.N(CH}_3\text{).C:}$  und  $\text{.CO.N:C:}$  enthalten, ist in Aussicht genommen.

Bei einigen der vorstehend beschriebenen Versuche hat Hr. Dr. L. Kesselkaul mich unterstützt.

Aachen, Technische Hochschule.

76. Theodor Posner: Zur Kenntniss der Disulfone.  
 XIII. Weitere Mittheilungen über schwefelhaltige Derivate ungesättigter Ketone.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 26. Januar 1904.)

Wie ich vor ungefähr zwei Jahren<sup>1)</sup> gezeigt habe, findet in ungesättigten Ketonen, deren Doppelbindung der Ketogruppe benachbart steht, eine ganz gesetzmässige Beeinflussung der Ketogruppe durch die Doppelbindung statt, die durch Anhäufung von Alkylgruppen im Molekül verstärkt wird. Diese Beeinflussung zeigt sich darin, dass die Ketogruppe in Folge der Nachbarschaft der Doppelbindung in dem Maasse, wie die Wasserstoffe des Systems durch Alkylgruppen ersetzt werden, mehr und mehr ihre Reactionsfähigkeit gegen Mercaptane verliert. Besonders stark zeigt sich diese Beeinflussung naturgemäss, wenn eine Ketogruppe zwischen zwei benachbarten Doppelbindungen steht. Hier ist die Ketogruppe in keinem Fall mehr zur Sulfonbildung befähigt. Die Reaction dieser doppelt ungesättigten Ketone beschränkt sich also darauf, dass die beiden Doppelbindungen Mercaptane anlagern. In einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit werde ich zeigen, dass diese Additionsfähigkeit der Doppelbindungen nicht durch die Nachbarschaft der Ketogruppe bedingt ist, sondern den Kohlenstoffdoppelbindungen ganz allgemein, also auch in Kohlenwasserstoffen, zukommt.

Da mir die zweifellose Feststellung dieser Beeinflussung für eine andere Arbeit, mit der ich noch beschäftigt bin, von Wichtigkeit erschien, zog ich, ausser den schon früher behandelten, noch eine Reihe neuer, ungesättigter Ketone in den Kreis meiner Untersuchung. Das experimentelle Ergebniss dieser Nachprüfung möchte ich heute kurz mittheilen. Das theoretische Ergebniss ist vor allem eine völlige Be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 799 [1902].