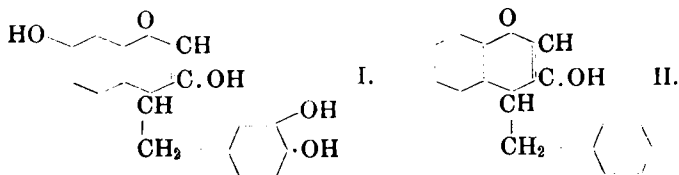


163. C. Funk und St. v. Kostanecki: Ueber das
2-Methoxy-stilben.

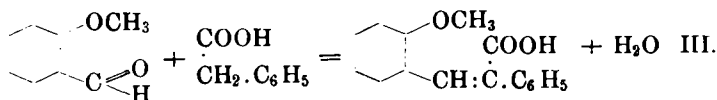
(Eingegangen am 22. Februar 1905.)

Da nach der Ansicht von Feuerstein und Kostanecki das Brasilin (I) das Kohlenstoffskelett des Dibenzyls, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, enthält, so erschien es uns von Interesse, das 2-Oxy-dibenzyl kennen zu lernen, um von dieser Verbindung aus den Aufbau des Rufenols (II), der Muttersubstanz des Brasilins, zu versuchen:



Um nun die Synthese des 2-Oxy-Dibenzyls vorzubereiten, haben wir nach folgendem Plane die Darstellung des 2-Methoxy-stilbens unternommen.

Es sollte der Salicylaldehydmethyläther mit Phenylessigsäure auf Grund der Perkin'schen Reaction zu der 2-Methoxy-stilben- β -carbonsäure (III):



condensirt, und diese Säure durch Abspaltung der Carboxylgruppe in das 2-Methoxy-stilben übergeführt werden.

Die Versuche haben gezeigt, dass die Säure sich leicht nach der für die 4-Methoxy-stilben- β -carbonsäure von Oglialoro¹⁾ angegebenen Vorschrift gewinnen lässt. Während aber die 4-Methoxy-stilben- β -carbonsäure beim Destilliren glatt Kohlensäure abspaltet und das bekannte 4-Methoxy-stilben liefert, ergibt die 2-Methoxy-stilben- β -carbonsäure bei derselben Behandlung kein 2-Methoxy-stilben, sondern unter Ringschliessung das α -Phenyl-cumarin:



Die gewünschte Ueberführung gelang uns erst, als wir in analoger Weise wie Fittig und Binder²⁾ die Zimmtsäure in das Styrol

¹⁾ Jahresberichte 1879, 731.

²⁾ Ann. d. Chem. 195, 137 [1879].

umgewandelt hatten, die 2-Methoxy-stilben- β -carbonsäure mit starker Jodwasserstoffsäure mehrere Tage stehen liessen und das mit Wasser ausgefällte Product in siedende Sodalösung eintrugen. Es schied sich hierbei ein Oel ab, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrte und das gesuchte 2-Methoxy-stilben vorstellte.

2-Methoxy-stilben- β -carbonsäure (Formel III).

Zur Darstellung dieser Säure werden 16 g Salicylaldehydmethyläther mit 26 g phenylessigsäurem Natrium und 60 g Essigsäureanhydrid 12 Stunden lang im Oelbade auf 150–160° erhitzt. Man trägt alsdann den Kolbeninhalt in viel Wasser ein und kocht so lange, als noch unzersetztes Essigsäureanhydrid vorhanden ist. Die ausgeschiedene Säure wird durch Lösen in Sodalösung und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Sie bildet weisse Nadeln, die bei 186–187° schmelzen.

$C_{16}H_{14}O_3$. Ber. C 75.59, H 5.51.

Gef. • 75.70, » 5.39.

2-Methoxy-stilben, $C_6H_4(OCH_3)^2(CH:CH.C_6H_5)^1$.

Fein pulverisirte 2-Methoxy-stilben- β -carbonsäure wird mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.96) übergossen und nach fleissigem Schütteln mehrere Tage in gut verschlossenem Kölbchen stehen gelassen. Das alsdann mit Natriumbisulfidlösung behandelte Product wird noch feucht in siedende Sodalösung eingetragen.

Das abgeschiedene 2-Methoxy-stilben lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Es bildet langgestreckte Blättchen, welche bei 70° schmelzen.

$C_{15}H_{14}O$. Ber. C 85.71, H 6.66.

Gef. » 85.57, » 6.87.

Zum Schluss sei erwähnt, dass wir auch nach derselben Methode die 4-Methoxy-stilben- β -carbonsäure in das 4-Methoxy-stilben übergeführt haben. Die 3-Methoxy-stilben- β -carbonsäure¹⁾ ergab hingegen bei analoger Behandlung kein 3-Methoxy-stilben.

Bern, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Die 3-Methoxy-stilben- β -carbonsäure, $C_6H_4(OCH_3)^3[CH:C(COOH).C_6H_5]^1$, wurde durch Einwirkung von phenylessigsäurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf *m*-Methoxy-benzaldehyd dargestellt. Sie krystallisirt aus Alkohol in dicken Nadeln vom Schmp. 189°.

$C_{16}H_{14}O_3$. Ber. C 75.59, H 5.51.

Gef. » 75.37, » 5.56.