

Purdie erhielt so ein Produkt, welches nach zweimaliger Destillation nicht ganz konstant siedete und aus dem erst durch fortgesetzte Fraktionierung ein Präparat gewonnen wurde, welches bis zum letzten Tropfen zwischen 89° und 90°, zumeist bei 89.5° [745 mm] siedete. Diese Beobachtungen stimmen also gut mit den meinigen überein. Über die Ausbeute macht Purdie keine Angaben.

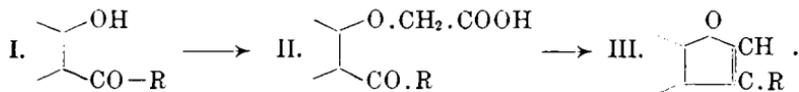
Ich beabsichtige, die elektrolytische Reduktion von Ketonen und ebenso die von Acetessigestern zur Darstellung einer größeren Anzahl reiner Kohlenwasserstoffe zu benutzen, und werde die Versuche auch auf andere Ketonsäureester ausdehnen. Ich bitte daher die Herren Fachgenossen, mir einige Zeit diese Reaktionen zu überlassen.

Bei der vorstehenden Untersuchung hat mich Hr. Dr. Konrad Schübel in dankenswerter Weise unterstützt.

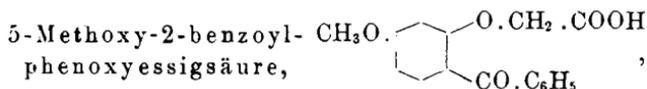
462. Sigmund Motylewski: Über einige Methoxy-2-Phenylcumarone.

(Eingegangen am 7. August 1909).

Vor kurzem haben Kostanecki und Tambor¹⁾ gezeigt, daß sich *o*-Oxyketone (I) durch Einwirkung von Brom-essigsäure-äthylester leicht in die entsprechenden Phenoxy-essigsäuren (II) überführen lassen, welche dann beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat in 2-substituierte Cumarone (III) übergehen.



Da bisher rein aromatische *o*-Oxyketone dieser Reaktion nicht unterworfen wurden, so habe ich zunächst den Benzoresorcinmonomethyläther nach der Vorschrift von König und Kostanecki²⁾ dargestellt und ihn auf folgende Weise in



verwandelt.

In eine alkoholische Lösung von 1.6 g Natrium wurden 8 g Benzoresorcinmonomethyläther und 12 g Brom-essigsäureäthylester eingetragen. Nach 12-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade habe ich den

¹⁾ Diese Berichte 42, 901 [1909].

²⁾ Diese Berichte 39, 4028 [1906].

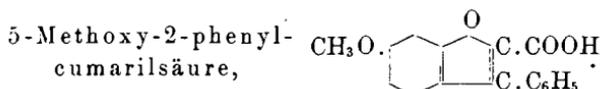
entstandenen 5-Methoxy-2-benzoyl-phenoxyessigsäure-äthylester resp. 5-Methoxy-2-phenyl-cumarilsäureester durch kurzes Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Der überschüssige Alkohol wird alsdann durch Erwärmen auf dem Wasserbade verdampft und zu dem in Wasser gelösten Rückstand Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion hinzugegeben. Den erhaltenen Niederschlag filtriert man ab, löst ihn in wenig Natronlauge und leitet Kohlendioxyd ein. Hierdurch wird der unangegriffene Benzoresorcin-monomethyläther gefällt und kann abfiltriert werden. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung fällt die 5-Methoxy-2-benzoyl-phenoxyessigsäure aus; sie ist aber noch mit geringen Mengen von 5-Methoxy-2-phenyl-cumarilsäure, welche durch intramolekulare Kondensation aus der primär gebildeten 5-Methoxy-2-benzoyl-phenoxyessigsäure entstanden ist, verunreinigt. Durch fraktionierte Krystallisation aus verdünntem Alkohol können diese beiden Säuren getrennt werden. Die in diesem Lösungsmittel leichter lösliche Säure ist die 5-Methoxy-2-benzoyl-phenoxyessigsäure. Sie bildet sechsseitige Blättchen vom Schmp. 114—115°.

0.1700 g Sbst.: 0.4208 g CO₂, 0.0786 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₅. Ber. C 67.13, H 4.86.

Gef. » 67.50, » 5.13.

Die

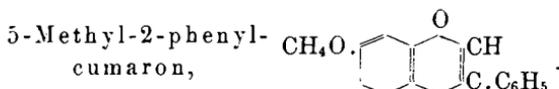


krystallisiert aus Alkohol in rhombischen Blättchen oder Nadeln, welche bei 198° unter Entwicklung von Kohlendioxyd schmelzen.

0.2075 g Sbst.: 0.5450 g CO₂, 0.0870 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₄. Ber. C 71.64, H 4.47.

Gef. » 71.63, » 4.66.



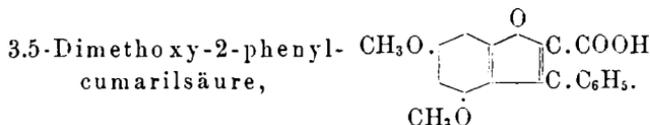
Dieses Cumaron wurde sowohl durch trockne Destillation der 5-Methoxy-2-phenylcumarilsäure, als auch durch ¼-stündiges Kochen von 1 Teil 5-Methoxy-2-benzoylphenoxyessigsäure mit 10 Teilen Essigsäureanhydrid und 3 Teilen entwässertem Natriumacetat erhalten. In beiden Fällen wurde es mit Wasserdämpfen übergetrieben, alsdann mit Äther aufgenommen und destilliert. Das zunächst ölige Destillat erstarrt bald zu farblosen Nadelchen, welche bei 41—42° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen werden.

0.2023 g Sbst.: 0.5974 g CO₂, 0.1000 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₂. Ber. C 80.35, H 5.35.

Gef. » 80.53, » 5.49.

Bei der Einwirkung von Brom-essigsäureäthylester auf Hydrocotoin (Benzophloroglucin-dimethyläther) unter den oben beschriebenen Bedingungen erhält man ebenfalls zwei Säuren, die sich durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol trennen lassen. Die schwerer lösliche Verbindung ist die



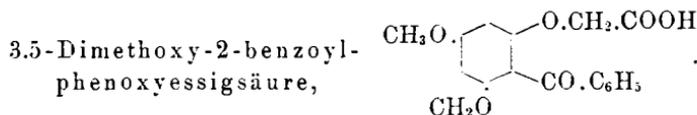
Sie krystallisiert in farblosen Nadeln, welche bei 215° unter Abspaltung von Kohlendioxyd schmelzen.

0.1831 g Sbst.: 0.4575 g CO₂, 0.0820 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₅. Ber. C 68.45, H 4.69.

Gef. » 68.14, » 4.97.

Die in Alkohol leicht lösliche

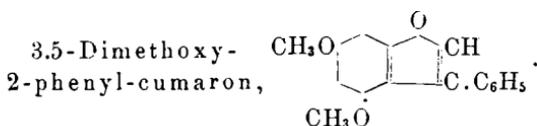


bildet farblose Blättchen vom Schmp. 140—141°.

0.1848 g Sbst.: 0.4354 g CO₂, 0.0888 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₆. Ber. C 64.55, H 5.06.

Gef. » 64.32, » 5.34.



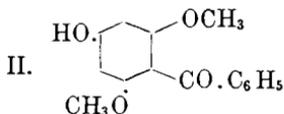
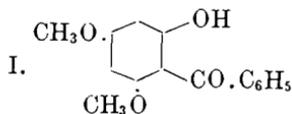
Durch Destillation der 3.5-Dimethoxy-2-phenylcumarilsäure oder durch kurzes Erhitzen der 3.5-Dimethoxy-2-benzoylphenoxyessigsäure mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhält man das 3.5-Dimethoxy-2-phenylcumaron, welches mit Wasserdämpfen schwer flüchtig ist und aus Alkohol in farblosen Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 83—84° krystallisiert. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit gelbbrauner Farbe aufgenommen.

0.1821 g Sbst.: 0.5024 g CO₂, 0.0925 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₃. Ber. C 75.59, H 5.51.

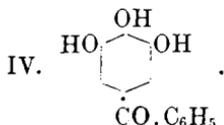
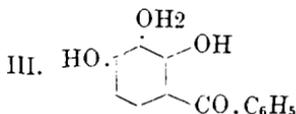
Gef. » 75.24, » 5.64.

Die beschriebene Überführung des Hydrocotoins in das 3,5-Dimethoxy-2-phenylcumaron zeigt deutlich, daß die freie Hydroxylgruppe im Hydrocotoin in *o*-Stellung zu der Benzoylgruppe stehen muß, und daß dem Hydrocotoin die Formel I und nicht die Formel II zukommt.



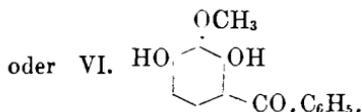
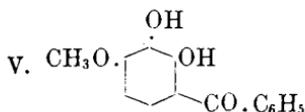
Zu derselben Ansicht gelangte auch Pollak¹⁾, als er aus dem Hydrocotoin das *m*-Dimethoxycumarin erhielt.

Ähnlich läßt sich von neuem²⁾ zeigen, daß dem Alizarin gelb A (B. A. S. F.), welches durch Kondensation von Benzoesäure mit Pyrogallol entsteht, die Formel III und nicht die Formel IV zukommt.



Da es sich nämlich in das 3,6-Dimethoxy-2-phenylcumaron überführen läßt, so muß es eine Hydroxylgruppe in *o*-Stellung zu der Benzoylgruppe enthalten.

Beim Methylieren des källichen Benzopyrogallols (1 Mol.) mit Dimethylsulfat (2 Mol.) und Alkali (2 Mol.) erhielt ich zunächst einen Monomethyläther (Formel V oder VI), welcher aus Alkohol in gelblichen Blättchen vom Schmp. 164—165° krystallisierte.

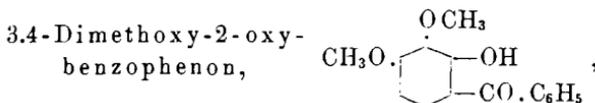


0.2029 g Subst.: 0.5150 g CO₂, 0.0928 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₄. Ber. C 68.85, H 4.91.

Gef. » 69.22, » 5.08.

Erst beim Methylieren dieses Monomethyläthers (1 Mol.) mit Dimethylsulfat (1 Mol.) und Alkali (1 Mol.) bildete sich das



welches aus Alkohol in weißen Blättchen vom Schmp. 120—121° krystallisierte.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. **18**, 736 [1897].

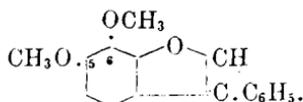
²⁾ Vergl. Emil Fischer, diese Berichte **42**, 1015 [1908].

0.2000 g Subst.: 0.5094 g CO₂, 0.0964 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₄. Ber. C 69.76, H 5.42.

Gef. » 69.46, » 5.35.

5.6-Dimethoxy-2-phenyl-
cumaron,



Die Einwirkung des Brom-essigsäureäthylesters auf den eben beschriebenen Benzopyrogallol-dimethyläther verläuft etwas anders als auf andere bisher studierte *o*-Oxyketone, indem hier statt der erwarteten 5.6-Dimethoxy-2-benzoylphenoxyessigsäure das 5.6-Dimethoxy-2-phenylcumaron entsteht. Es krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 83—84°, ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig und wird von reiner Schwefelsäure zunächst mit gelber Farbe gelöst; setzt man aber zu dieser Lösung eine Spur Eisenchlorid hinzu, so erhält man eine grüne Färbung, welche nach längerem Stehen violett wird.

0.2034 g Subst.: 0.5630 g CO₂, 0.1052 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₃. Ber. C 75.59, H 5.51.

Gef. » 75.48, » 5.74.

Bern, Universitätslaboratorium.

463. A. Ladenburg und W. Sobecki:

Ein neuer Fall von Stickstoffisomerie in der Piperidinreihe.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. August 1909.)

Vor längerer Zeit¹⁾ hat der eine von uns gezeigt, daß das synthetische *d*-Propyl-piperidin eine kleine Verschiedenheit von dem sorgfältigst gereinigten natürlichen Coniin aufweist, eine Verschiedenheit, die sich nur in dem optischen Drehungsvermögen zu erkennen gibt, während alle anderen Eigenschaften, wie Dichte und Siedepunkt etc., sich als identisch erweisen. Ferner ließ sich zeigen, daß das höher drehende synthetische Coniin durch Erhitzen auf 300° in das niedriger drehende, dem natürlichen entsprechende Coniin übergeht.

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte **27**, 3062 [1894]; **29**, 2706 [1896]; **39**, 2486 [1906]; **40**, 3734.