

Die anfängliche Geschwindigkeit ist größer als bei Dichloräthylen, sinkt aber dann fast auf die Hälfte von dieser herab, um schließlich beinahe den anfänglichen Wert wieder zu erreichen. Sicher spielt auch bei der Anlagerung von Brom an Trichloräthylen die Bildung eines Katalysators eine wichtige Rolle und der starke Geruch nach Phosgen deutet darauf hin, daß dieses selbst oder ein analoges Oxydationsprodukt in Frage kommt. Zudem findet bei dem Trichloräthylen außer der Anlagerung von Halogen auch Substitution von Wasserstoff gegen Halogen statt.

Sicher ist nur, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von Brom auf Trichloräthylen von derselben Größenordnung ist wie die auf Dichloräthylen und die Anfangsgeschwindigkeit bei Tetrachloräthylen um mindestens das Tausendfache übertrifft.

Wie H. Bauer und H. Moser¹⁾ hervorheben, ist die Fähigkeit einer Äthylenbindung, Brom zu addieren, wesentlich bedingt durch die chemische Natur der in dem Schema $\begin{matrix} R & & R \\ & \searrow & / \\ & C:C & \\ & / & \searrow \\ R & & R \end{matrix}$ die R ersetzenden Radikale oder Atome. Berücksichtigen wir nur die anfänglichen, also von katalytischen Vorgängen noch nicht wesentlich beeinflussten Geschwindigkeiten, so ergibt sich, daß die addierende Kraft der Äthyldoppelbindung im Tetrachloräthylen den geringsten Wert hat.

Da wir die Halogenäthylene in großem Überschuß über das Brom anwendeten, gelten unsere Resultate nur für diesen einfachsten, in der Praxis wichtigsten Fall, wo der addierende Stoff selbst als Lösungsmittel²⁾ dient.

653. Charles Marschalk: Über das *p*-Benzyl-cumaran.

(Eingegangen am 9. November 1909.)

Vor 2 Jahren habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. St. von Kostanecki und Hrn. Dr. V. Lampe³⁾ festgestellt, daß durch Einwirkung von aromatischen Säurechloriden auf Cumaran Ketone entstehen, die sich mit Zinkstaub und Alkali zu den entsprechenden Leukoverbindungen reduzieren lassen. Es wurden auch verschiedene Belege dafür erbracht, daß der Säurerest in *p*-Stellung zum Brückensauerstoffatom eingetreten sei⁴⁾.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 918 [1907].

²⁾ Über den Einfluß des Lösungsmittels cf. H. Bauer, loc. cit. 919.

³⁾ Diese Berichte **40**, 3660 [1907].

⁴⁾ Siehe ³⁾; desgl. Heller und von Kostanecki, diese Berichte **41**, 1324 [1908].

Vor den damals beschriebenen Verbindungen interessieren am meisten das *p*-Benzoyl-cumaran und das Leuko-*p*-benzoyl-cumaran, wclch letzteres nach der Auffassung von Kostanecki die Muttersubstanz des Catechins sein dürfte. Da indessen die letztere Verbindung nicht krystallisiert erhalten werden konnte, so habe ich von einer weiteren Reduktion zum Benzylcumaran, der vermutlichen Stammsubstanz der Catechingruppe, abgesehen.

Auf Anregung von Prof. von Kostanecki habe ich vor einiger Zeit versucht, vom Benzoyl-cumaran ausgehend, durch Reduktion mit metallischem Natrium und Alkohol direkt zum Benzylcumaran zu gelangen.

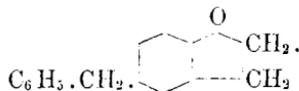
Reduktion des Benzoyl-cumarans mit Natrium und Alkohol.

In einem dickwandigen, mit Rückflußkühler versehenen Kolben wurden 15 g metallisches Natrium mit einer Lösung von 4 g Benzoyl-cumaran in absolutem Alkohol übergossen und unter Ersetzung des verbrauchten Alkohols bis zur völligen Auflösung des Natriums auf dem Asbestteller erhitzt. Beim Einleiten von Wasserdampf ging zunächst der Alkohol über, alsdann sammelten sich in der Vorlage Öltropfen, die bald zu weißen Kryställchen erstarrten. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigte die Verbindung den Schmp. 61°. In konzentrierter Schwefelsäure lösten sich die Krystalle mit gelber Farbe, welche bei Zusatz von Eisenchlorid in grün überging.

0.1685 g Sbst.: 0.5326 g CO₂, 0.1039 g H₂O. — 0.1820 g Sbst.: 0.5705 g CO₂, 0.1096 g H₂O.

C₁₅H₁₄O. Ber. C 85.71, H 6.66.
Gef. » 86.20, 85.48, » 6.85, 6.68.

Die Analysen zeigen, daß das erwartete Benzyl-cumaran wirklich vorlag; wahrscheinlich kommt ihm folgende Formel zu:



Nach dem Übertreiben des Benzylcumarans, wurde die alkalische Lösung mit Schwefelsäure angesäuert; es trat keine Trübung auf, offenbar war also der Furanring durch den naszierenden Wasserstoff nicht gesprengt worden.

Die Darstellung des Benzylcumarans auf diesem Wege war eine äußerst mühsame, und es konnte nur eine kleine Menge desselben erhalten werden. Die Hauptschwierigkeit lag in der Isolierung des Benzoylcumarans, welches nur in sehr schlechter Ausbeute rein erhalten werden konnte.

Ich versuchte daher direkt zum Benzylcumaran zu gelangen, indem ich Benzylchlorid resp. -bromid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Cumaran einwirken ließ. Nach Zerlegung der entstandenen Aluminiumverbindung mit Eis und darauffolgendem Durchleiten von Wasserdampf erhielt ich jedoch nur Spuren eines nicht erstarrenden Öles und als Rückstand im Destillierkolben eine pechartige, nicht krystallisierende Masse.

Da dieser Weg versagte, kehrte ich zur ursprünglichen Methode zurück, die ich dadurch recht brauchbar gestaltete, daß ich die Isolierung des Benzoylcumarans umging und zwar auf folgende Weise:

Die durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzoylchlorid und Cumaran in Schwefelkohlenstofflösung erhaltene Aluminiumverbindung¹⁾ wurde mit Eis zerlegt und sowohl der Schwefelkohlenstoff, als auch unverändertes Cumaran und Benzoylchlorid mit Wasserdampf abgeblasen. Die zurückgebliebene zähe Masse schüttelte ich mit Äther aus und entfernte die letzten Spuren von Benzoylchlorid und Benzoesäure durch Waschen mit Alkali. Der nach dem Vertreiben des Äthers zurückgebliebene, zähflüssige, dunkelgefärbte Rückstand wurde ohne weiteres mit metallischem Natrium und Alkohol reduziert.

Das aus 45 g Cumaran erhaltene Rohprodukt wurde in 3 Portionen mit je 30 g metallischem Natrium und Alkohol behandelt. Nach dem Zersetzen des gebildeten Natriumalkoholats und dem Abtreiben des Alkohols unterbrach ich die Wasserdampfdestillation, sobald das Destillat anfang, trüb zu fließen, denn es hätte mehrere Tage gedauert, bis sämtliches gebildetes Benzylcumaran mit Wasserdampf übergetrieben war. Der Rückstand wurde vielmehr mit Äther ausgeschüttelt, gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert, und der Rest bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Folgende Fraktionen wurden getrennt aufgefangen: Von 300—325°, 325—335° (Hauptmenge), 335—340°, 340—360°. Die ersten zwei Fraktionen waren farblos und erstarrten beim eventuellen Impfen vollständig. Die Fraktion 335—340° erstarrte nur langsam, und aus der bräunlich gefärbten vierten Fraktion ließen sich keine weiteren Mengen *p*-Benzylcumarans gewinnen.

Nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zeigten die Krystalle den richtigen Schmp. 61°.

Aus 45 g Cumaran erhielt ich auf diese Weise über 20 g reines Benzylcumaran.

Bern, Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Diese Berichte 40, 3665 [1907].