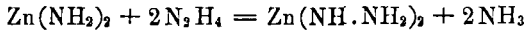


sein dürfte. Es ist etwas mehr Hydrazin darin, als einem Hydrazid von der Formel  $Zn(N_2H_2)$  entspricht. Jedoch sind dafür zwei Gründe anzuführen: zunächst die Schwerlöslichkeit des wasserfreien Hydrazins in Äther, die ein vollkommenes Auswaschen des überschüssigen Hydrazins erschwert, und dann die Möglichkeit, daß die Reaktion zum kleinen Teile auch im Sinne der Gleichung:



verlaufen sein kann, also in geringer Menge ein Dihydrazid des Zinks entstanden ist, dessen Beimischung die Hydrazinwerte etwas heraufdrückt.

Ammoniak ist in keinem der beschriebenen Produkte enthalten; denn nach dem Zersetzen des Hydrazins mit kalter, natronalkalischer Quecksilberoxyd-Emulsion konnte kein Ammoniak nachgewiesen werden.

Da fast von allen Metallen die Amide bekannt und verhältnismäßig leicht zugänglich sind, bietet die zuletzt beschriebene Darstellungsweise des Zinkhydrazids eine allgemeine Methode zur Darstellung von Metallhydraziden. Wir haben uns bei einer Anzahl von Metallamiden davon überzeugt, daß sie mit wasserfreiem Diamid in analoger Weise reagieren, wie das Zinkdiamid und dabei auch Produkte entstehen, die ähnlich wie das Zinkhydrazid sich an der Luft von selbst entzünden.

Diese Metallhydrazide verdienen ein besonderes Interesse, weil man von ihnen ausgehend durch gelinde Oxydation zu den Diazometallen gelangen könnte, die eine von den Metall-Nitriden und Metall-Aziden verschiedene Gruppen von Stickstoffmetallen darstellen.

Diese Versuche werden fortgesetzt.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

## 260. Charles Marschalk:

### Zur Konstitutionsbestimmung der Cumaranonketone.

(Eingegangen am 9. Mai 1910.)

In der Absicht, auf synthetischem Wege zu Verbindungen zu gelangen, welche ähnlich konstituiert sind wie das Catechin, studierte ich vor 2 Jahren in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Kostanecki und Hrn. Dr. V. Lampe<sup>1)</sup> die Einwirkung von aromatischen Säurechloriden auf das Cumaranon.

Wir nahmen an, daß der Säurerest in *para*-Stellung zum Brückensauerstoffatom eintreten würde, was auch sehr plausibel er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 3660 [1907].

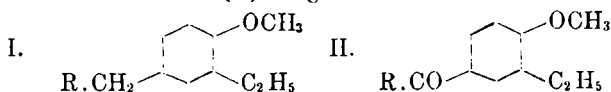
scheint, wenn man das Cumaran als einen cyclischen Phenoläther auffaßt.

Bisher konnten jedoch nur einige Belege dafür erbracht werden, die ich an dieser Stelle kurz erwähnen will:

In der bereits angeführten Arbeit studierten wir auch die Einwirkung von aromatischen Säurechloriden auf das Chroman, das ebenso wie das Cumaran ein cyclischer Phenoläther ist. Wir erhielten in der Tat Verbindungen von ganz ähnlichen Eigenschaften wie die Cumaranketone.

Die *para*-Stellung des Säurerestes in diesen Chromanketonen wurde durch eine Arbeit von Kostanecki und Heller<sup>2)</sup> sehr wahrscheinlich gemacht; es gelang ihnen nämlich, Benzoylchlorid mit Xanthen zu paaren und auf einwandfreiem Wege die *para*-Stellung des Benzoylrestes zum Sauerstoffatom des im Xanthen enthaltenen Chromanringes zu beweisen.

Von den genannten Autoren wurde auch der Versuch gemacht, einen direkten Beweis für die Konstitution der Cumaranketone zu erbringen: Sie wollten zunächst zeigen, daß aromatische Säurereste in dieselbe Stellung in das Cumaran eintreten wie in das *o*-Äthylanisol. Zu diesem Zwecke sollte im Hinblick auf die Mitteilung von Kostanecki und Lampe über die Aufspaltung des sauerstoffhaltigen Ringes im Catechin<sup>3)</sup> die analoge Reaktion bei Leuko-*p*-benzoylcumaran und Leuko-*p*-veratroylcumaran durchgeführt werden, wobei Diphenylmethanderivate von der Formel I zu erwarten waren. Andererseits sollten dieselben Verbindungen aus den entsprechenden *o*-Äthyl-anisolketonen (II) dargestellt werden.



Die Aufspaltung des sauerstoffhaltigen Ringes in den erwähnten Leuko-cumaranketonen geht aber bei weitem nicht so leicht vor sich wie beim Catechintetramethyläther; deswegen mußte der von Kostanecki und J. Heller eingeschlagene Weg verlassen werden.

Es ist mir nun gelungen, in dem kürzlich von mir beschriebenen Benzyl-cumaran<sup>4)</sup> mittels Jodwasserstoffsäure den Furanring aufzuspalten, wodurch die erstrebte Beweisführung ermöglicht wurde.

Die Jodwasserstoffsäure ist in der Cumarangruppe zuerst von Baeyer und Seuffert<sup>1)</sup>, später von Störmer und O. Kippe<sup>2)</sup> als spaltendes Agens verwendet worden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 1324 [1908].      <sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 3660 [1907].

<sup>3)</sup> Ch. Marschalk, diese Berichte **42**, 4485 [1909].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **34**, 52 [1901].      <sup>5)</sup> Diese Berichte **36**, 3996 [1903].

Die ersteren Forscher zeigten, daß sich das Cumaran durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.7 und darauf folgende Behandlung mit alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub zu *o*-Äthylphenol aufspalten läßt.

Störmer und O. Kippe übertrugen diese Methode auf das 2-Phenyl-cumaran, erhielten jedoch ein ganz anderes Resultat: als Hauptreaktionsprodukt entstand Phenol neben anderen Verbindungen, die auf ziemlich komplizierte Weise aus dem abgespaltenen Molekülrest gebildet wurden.

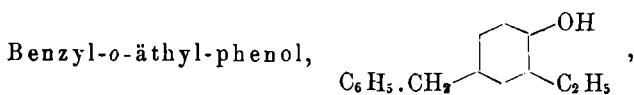
Bei dem von mir untersuchten Benzyl-cumaran verlief die Reaktion ganz analog wie beim Cumaran selbst:

5 g reines Benzylcumaran wurden in einem mit eingeschliffenem Steigrohr versehenen Kölbchen mit 50 g Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.7 6 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser schied sich ein schweres Öl ab, das nicht erstarrte. Nach dem Ausschütteln mit Äther wurde mit Natriumbisulfit- und Natriumcarbonatlösung gewaschen und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein bräunlich gefärbtes Öl, das in Natronlauge zum größten Teil unlöslich war, und deshalb der Methode von Baeyer und Seuffert gemäß 8 Stunden lang mit alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub am Rückflußkühler gekocht wurde. Aus der abfiltrierten alkoholisch-salzsäuren Lösung fällte ich mit Wasser das ölige Reaktionsprodukt aus und verfuhr im übrigen ganz gleich wie vorhin.

Das so erhaltene farblose Öl löste sich beinahe vollständig in Natronlauge. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung und darauf folgendem Durchleiten von Wasserdämpfen destillierte ein farbloses, nicht erstarrendes Öl, welches ich mit Äther ausschüttelte und der fraktionierten Destillation unterwarf.

Das Öl siedet bei 323° unter 718 mm Druck; mit Eisenchlorid gibt es keine Färbung.

Die Analyse zeigt, daß ein



entstanden ist.

0.1686 g Sbst.: 0.5211 g CO<sub>2</sub>, 0.1145 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 84.90, H 7.55.

Gef. » 84.29, » 7.54.

Dies Phenol läßt sich mit Dimethylsulfat leicht methylieren.

Eine alkoholische Lösung von 2.5 g des Phenols (1 Mol.) 6.3 g Dimethylsulfat (5 Mol.) und eine Lösung von 2.0 g Natriumhydrat in wenig Wasser wurden getrennt zum Sieden erhitzt. Hierauf wurden das Dimethylsulfat und die Natronlauge abwechselnd in kleinen Portionen in die Phenollösung unter kräftigem Schütteln eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion fällte ich den gebildeten Methyläther aus der alkoholisch-alkalischen Lösung mit Wasser und fraktionierte ihn.

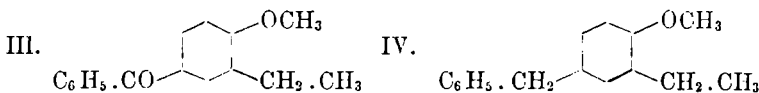
Das farblose Öl siedet von 308—312° unter 720 mm Druck; mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenchlorid gibt es eine dunkelorange Färbung, die nach langem Stehen verschwindet. Den Brechungsindex bestimmte ich zu  $n = 1.566$ .

0.1850 g Sbst.: 0.5748 g CO<sub>2</sub>, 0.1316 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 84.95, H 7.96.

Gef. » 84.73, » 7.96.

Um die Konstitution des erhaltenen Benzyl-*o*-äthylanisols zu beweisen, habe ich dieselbe Verbindung aus *o*-Äthyl-anisol aufgebaut. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid erhielt ich das *p*-Benzoyl-äthyl-anisol (III), welches bei der Reduktion das *p*-Benzyl-äthyl-anisol (IV) ergab.



Das nötige *o*-Äthyl-anisol suchte ich mir auf einem möglichst allgemeinen Wege darzustellen, um eventuell nach derselben Methode Polyoxy-äthylbenzole, welche für die Catechingruppe Interesse besitzen, darstellen zu können. Diesen Anforderungen scheint mir die Reduktion von Oxystyrolen resp. ihren Äthern mit Natrium und Alkohol nach Klages und Eppelsheim<sup>1)</sup> zu entsprechen. Für die Gewinnung von Oxy-styrolen sind mehrere Wege vorgezeichnet.

1. Ursprüngliche Methode von W. H. Perkin: Abspaltung von Kohlensäure aus Oxy-zimtsäuren bei der Destillation, oder gleichzeitige Abspaltung von Bromwasserstoff und Kohlensäure aus den entsprechenden Hydrobrom-zimtsäuren mittels Natriumcarbonatlösung.

2. Verfahren von Klages, Fanto und Eppelsheim: Oxyaldehyd-äther werden nach Grignard in Methoxy-phenyl-methyl-carbinole und diese in Methoxy-styrole übergeführt.

Ich gebrauchte zur Darstellung des *o*-Äthylphenols das Prinzip des erstgenannten Weges unter Benützung der kürzlich erschienenen Arbeit von K. Fries und G. Fickewirth<sup>2)</sup> über die Abspaltung von Kohlensäure aus *o*-Cumarsäure unter vermindertem Druck. Die nötige *o*-Cumarsäure stellte ich aus Cumarin nach der Vorschrift von Reychler<sup>3)</sup> dar. Das

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 3584 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 367 [1903].

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [4] **3**, 552.

durch Destillation von *o*-Cumarsäure unter 15 mm Druck erhaltene *o*-Oxystyrol unterwarf ich der Reduktion mit metallischem Natrium und Alkohol.

In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben wurden 20 g metallisches Natrium mit einer absolut-alkoholischen Lösung des aus 20 g *o*-Cumarsäure erhaltenen rohen *o*-Oxystyrols übergossen. Ich führte die Reaktion durch Erhitzen auf dem Asbestteller zu Ende und vertrieb hierauf den Alkohol durch Einleiten von Wasserdämpfen. Das gebildete Reaktionsprodukt wurde durch Ansäuern der alkalischen Lösung in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das isolierte Öl, das den charakteristischen Geruch von *o*-Äthylphenol hatte, zeigte beim Fraktionieren den Sdp. 198—199° unter 720 mm Druck, was mit der Angabe von Baeyer und Seuffert über das *o*-Äthylphenol übereinstimmt.

*p*-Benzoyl-*o*-äthyl-anisol (Formel III).

In eine Lösung von 4 g *o*-Äthylanisol und 4.6 g Benzoylchlorid in wenig Schwefelkohlenstoff brachte ich portionsweise 5 g gepulvertes Aluminiumchlorid.

Die Reaktion trat unter starker Salzsäure-Entwicklung ein; hierauf wurde das Gemisch 3 Tage lang sich selbst überlassen. Nach Zerlegung der Aluminiumverbindung mit Eis trieb ich den Schwefelkohlenstoff und unverändertes Ausgangsmaterial mittels Wasserdämpfen ab, während das *p*-Benzoyl-*o*-äthyl-anisol im Destillationskolben zurückblieb.

In Anbetracht der kleinen Substanzmenge und der noch damit vorzunehmenden Umwandlungen sah ich vorläufig von einer Isolierung des Ketons ab.

Das ölige Keton wurde vielmehr direkt mit Natrium und Alkohol in der eben beschriebenen Weise reduziert.

*p*-Benzyl-*o*-äthyl-anisol, Formel IV.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösung schied sich ein farbloses Öl ab, welches mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und sich dadurch vom angewandten Keton unterscheidet.

Das isolierte Öl siedete wie das oben beschriebene Benzyl-*o*-äthyl-anisol aus Benzyl-cumaran bei 307—311° unter 720 mm Druck und zeigte gegenüber konzentrierter Schwefelsäure und Eisenchlorid genau dasselbe Verhalten wie letzteres. Auch die Bestimmung des Brechungs-exponenten ( $n = 1.566$ ) und die Analyse bestätigten die Identität beider Verbindungen.

0.1599 g Sbst: 0.4954 g CO<sub>2</sub>, 0.1130 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 84.95, H 7.96.

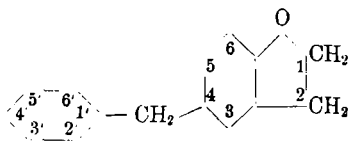
Gef. » 84.50, » 7.85.

Daß diese Verbindung als das *para*-Benzyl-*o*-äthylanisol (Formel IV) aufzufassen ist, darüber kann kein Zweifel herrschen, da die bisherigen Erfahrungen gezeigt haben, daß bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Phenoläther der Säurerest stets in die *para*-Stellung zu der Alkyloxygruppe eintritt. Da nun dasselbe Benzyl-*o*-äthylanisol aus dem Benzyl-cumaran entsteht, so ist damit der Beweis erbracht, daß bei der Paarung von aromatischen Säurechloriden mit Cumaran der Säurerest in die *para*-Stellung zum Brückensauerstoffatom eintritt. Somit sind die von Kostanecki, Lampe und mir beschriebenen Cumaranketone richtig als *para*-Cumaranketone formuliert worden.

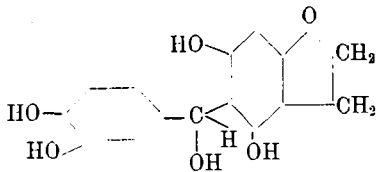
Ich gedenke nun, andere Cumaranketone resp. ihre Diphenylmethanderivate auf ihr Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure zu untersuchen; auch an Oxycumaranen soll die Reaktion studiert werden.

v. Kostanecki hat vor einiger Zeit vorgeschlagen, das *p*-Benzyl-cumaran (Formel VII) Depsan zu nennen ( $\delta\epsilon\psi\omega$ , gerben). Die Namengebung in der Catechingruppe würde sich dadurch sehr einfach gestalten:

Die Muttersubstanz des Catechins, das Leuko-*p*-Benzoyl-cumaran wäre das Depsanol, für das *p*-Benzoyl-cumaran würde sich die Bezeichnung Depsanon ergeben; das Catechin selbst wäre also nach der Auffassung Kostaneckis das 3.5.3'.4'-Tetraoxy-depsanol (Formel VIII).



VII.



VIII.

Medizinisch-chemisches Institut der Universität Bern.

## 261. Charles Marschalk und Fanny Nicolajewsky: Reduktionen mit metallischem Calcium und absolutem Alkohol.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 26. Mai 1910.)

Vor kurzem hat der Eine von uns<sup>1)</sup> eine Reduktionsmethode beschrieben, welche auf der Anwendung von metallischem Calcium und absolutem Alkohol beruht. Wir beschäftigen uns nun weiter mit dem Studium dieser Methode und beabsichtigen, erst nach Abschluß längerer Untersuchungen im Zusammenhang und ausführlich über die erhaltenen Resultate zu referieren.

<sup>1)</sup> Ch. Marschalk, diese Berichte **48**, 641 [1910].