

Der Tellurkohlenstoff scheint dem bisher noch sehr schlecht bekannten, nur in ganz verdünnter Lösung hergestellten Selenkohlenstoff  $CSe_2$  <sup>1)</sup> in mancher Beziehung ähnlich zu sein. Auch dieser hat einen stechenden, bei großer Verdünnung rettigartigen Geruch und dürfte nach einigen gelegentlichen Bemerkungen seines Entdeckers Rathke ebenfalls ziemlich zersetzlich sein. Hierüber, wie über manche andere, die neue Tellurverbindung betreffende Fragen wird hoffentlich die Fortsetzung dieser Untersuchung Aufschluß geben. Es ist auch zu prüfen, ob die zunächst entstehende Schwefelkohlenstofflösung nicht noch andere Produkte enthält als den Tellurkohlenstoff  $CTe_2$ .

**248. R. Stoermer und C. Friemel: Über die Einwirkung von Phenol auf Methyl-cumarsäure-dibromid und die Konstitution des Wernerschen »Oxyphenyl-cumarans«.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

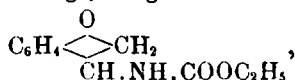
(Eingegangen am 13. Juni 1911.)

Die vor einigen Jahren von A. Werner <sup>2)</sup> durch Einwirkung von Phenol auf Methyl-cumarsäure-dibromid gewonnene und als 2-Oxy-

phenyl-cumaran,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH} \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{array}$ , angesprochene Verbindung schien

ein geeignetes Material, um daraus durch Oxydation zu der bisher unbekanntem und auf anderem Wege anscheinend nicht darstellbaren Hydro-isocumarilsäure (Cumaran-2-carbonsäure) zu gelangen. Nach freundlicher Erlaubnis des Entdeckers der fraglichen Verbindung hat zuerst Hr. Voigt im hiesigen Institut eine Untersuchung derselben in der genannten Richtung ausgeführt, die dann von uns fortgesetzt wurde, aber zu ganz anderen als den erwarteten Ergebnissen geführt hat.

Die bei der Oxydation zu erwartende Hydro-isocumarilsäure sollte sich nach der bekannten Curtiusschen Reaktionsfolge <sup>3)</sup> in das schon von Stoermer und König <sup>4)</sup> dargestellte Urethyl-cumaran,



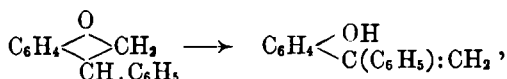
<sup>1)</sup> B. Rathke, A. 152, 199 [1869]; A. von Bartal, Ch. Z. 30, 1044 [1906]. Die Formel ist durch Überführung der Verbindung in Substanzen sichergestellt, welche den Xanthogenaten entsprechen.

<sup>2)</sup> B. 39, 27 [1906].

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 50, 275 [1894]; 52, 214 [1895].

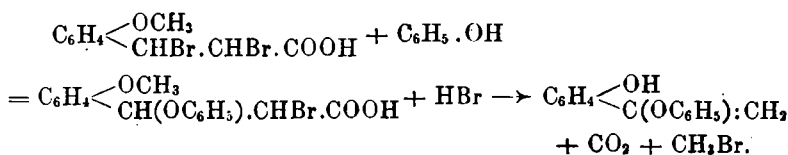
<sup>4)</sup> B. 39, 497 [1906].

verwandeln lassen, was sich jedoch auf keine Weise erreichen ließ. Die Identifizierung hätte auch gelingen können, wenn das aus dem Azid der Säure durch Erhitzen erhältliche Isocyanat<sup>1)</sup> sich mit Anilin zu dem ebenfalls bekannten Cumaranyl-phenyl-harnstoff<sup>2)</sup> vereinigen ließ. Da aber der bei dieser Reaktion erhaltene Harnstoff ganz andere Eigenschaften aufwies, so tauchten Zweifel an der Richtigkeit der Wernerschen Formulierung auf, die sehr wesentlich verstärkt wurden, als bei der Aufspaltung des »Oxyphenyl-cumarans« mit alkoholischem Kali nach Stoermer und Kippe<sup>3)</sup>, wonach analog der Spaltung des 2-Phenyl-cumarans,

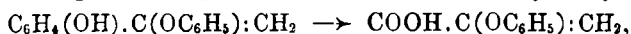


*o,p*-Dioxy-diphenyläthylen erhalten werden mußte, ein ganz anderer als der erwartete, inzwischen von Hildebrandt<sup>4)</sup> dargestellte Körper, gewonnen wurde.

Die weitere Untersuchung der Wernerschen Verbindung ergab nun, daß darin eine ungesättigte Substanz vorlag, da ihr Methyläther<sup>5)</sup> in Acetonlösung Permanganat entfärbte, glatt zwei Atome Brom addierte und durch naszierenden Wasserstoff in ein Dihydroderivat überging. Danach konnte angenommen werden, daß die Einwirkung von Phenol auf Methyl-cumarsäure-dibromid in der ersten Phase geradeso verlaufen war, und daß auch hier dieselbe Reaktionsfähigkeit des (zum Benzolkern)  $\alpha$ -ständigen Bromatoms vorlag, wie es Werner für die Einwirkung von Alkoholen auf das Dibromid angegeben hatte, und daß weiter unter der Einwirkung des reichlich abgespaltenen Bromwasserstoffs eine Entalkylierung und sodann eine Abspaltung von Kohlensäure und Bromwasserstoff eingetreten war:



War die Auffassung des fraglichen Körpers als *o*-Oxy- $\alpha$ -phenoxy-styrol richtig, so mußte die durch die vorgenommene Oxydation in nicht sehr großer Menge erhaltene Säure  $\alpha$ -Phenoxy-acrylsäure,



<sup>1)</sup> R. Stoermer, B. **42**, 3133 [1909]; G. Schröter, B. **42**, 2336 [1909].

<sup>2)</sup> B. **39**, 498 [1906]. <sup>3)</sup> B. **36**, 3992 [1903].

<sup>4)</sup> Dissert., Rostock 1906, S. 19.

<sup>5)</sup> Werner, B. **39**, 32 [1906].

also auffallenderweise eine ungesättigte Säure sein, was das Verhalten gegen Permanganat in der Tat zu bestätigen schien, womit aber allerdings nicht in Einklang zu bringen war, daß die Säure jeder Reduktion zu der gesättigten  $\alpha$ -Phenoxy-propionsäure hartnäckig widerstand.

Wir wünschten nun zunächst zu sehen, zu was für einer Säure man gelangte, wenn man das reduzierte, also um zwei Wasserstoffatome reichere Styrol oxydierte. Die Reduktion, die Voigt bei Anwendung von Natrium und Alkohol in keiner Weise gelungen war, gelang uns schließlich mittels Natrium und Amylalkohol, allerdings erst unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen, und bei der Oxydation des reduzierten Produktes erhielten wir nun in guter Ausbeute eine gesättigte Säure, die mit der  $\alpha$ -Phenoxypropionsäure nicht identisch war.

Zieht man die andere Möglichkeit, daß der Phenoxy-Rest sich in  $\omega$ -Stellung befinde, in Betracht, so mußte die erhaltene Säure  $\beta$ -Phenoxy-propionsäure sein, eine Annahme, die aber wiederum durch Vergleich der Säure (vom Schmp. 101°) mit synthetischer  $\beta$ -Phenoxy-propionsäure nicht bestätigt werden konnte. An sich war auch die Stellung des Phenoxy-Restes in der  $\omega$ -Stellung deshalb unwahrscheinlich, weil  $\omega$ -Phenoxy-styrole durch Natrium und Alkohol glatt in Phenole und Äthylbenzol gespalten werden<sup>1)</sup>.

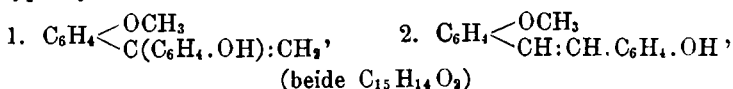
Hierbei wurde bemerkt, daß die durch Oxydation des ungesättigten Styrols erhaltene Säure von Voigt in jeder Beziehung identisch war mit der durch Oxydation der gesättigten Verbindung erhaltenen vom Schmp. 101°, wie Aussehen, Verhalten und Mischprobe bewies, und es stellte sich weiter heraus, daß die von Voigt nur in kleiner Menge erhaltene Säure in ganz reinem Zustande sich gegen Permanganat als völlig gesättigt erwies, also keine Acrylsäure sein konnte. Diese Tatsache vermochte unsere Formulierung des Wernerschen Körpers in keiner Weise zu erklären, und eine Phenoxy-Gruppe konnte in der Verbindung nicht enthalten sein.

Wir stellten nun die Zahl der Hydroxylgruppen fest, was mit Hilfe von *p*-Nitrobenzoylchlorid unschwer gelang, und fanden in dem »Styrol« wie in der Hydroverbindung nur je eine Hydroxylgruppe, eine Tatsache, die wieder gegen die Wernersche Formel sprach, da bei der Reduktion des »Oxyphenyl-cumarans« zwei Hydroxylgruppen hätten entstehen müssen:



<sup>1)</sup> Stoermer und Biesenbach, B. 38, 1964 [1905].

Erschwert wurde die Erkennung der wahren Natur der Verbindung einmal dadurch, daß die Wernersche Formel  $C_{14}H_{12}O_2$  immer als richtig angesehen wurde und weiter im Zusammenhange damit durch die von Werner hervorgehobene Tatsache des Entweichens von Brommethyl, das jedoch in Wirklichkeit nur einer untergeordneten Nebenreaktion entspringt. Rührte das durch den Bromwasserstoff abgespaltene Methyl von der Methylcumarsäure her, dann mußte das Phenol als Phenoxyl-Rest eingetreten sein, eine Annahme, die bereits widerlegt ist, und die andere Möglichkeit, wonach das bei der Entalkylierung entstandene Hydroxyl wieder mit einem Bromatom in Reaktion getreten sein konnte, ergibt die Wernersche Formel, die sich mit der olefinischen Natur der Substanz nicht vereinigen läßt. Es bleibt daher nur die Annahme übrig, daß das Brommethyl nur einem kleinen Teil gänzlich weiter veränderter Substanz entstammt, daß das Methoxyl der Säure erhalten geblieben und das Phenol als Oxyphenyl-Rest eingetreten ist. Von den übrig bleibenden Formeln:



scheidet die erste aus, da ihr Methyläther, das *gem-o*-Anisyl-*p*-anisyl-äthylen, vor kurzem von Hrn. Altgelt<sup>1)</sup> dargestellt, den Schmp. 77° besitzt, während der Wernersche Methyläther bei 93° schmilzt. Die zweite Formel, die wie die erste sich von der Wernerschen empirisch durch den Mehrgehalt einer  $CH_2$ -Gruppe unterscheidet, erklärt in einfacher Weise die Bildung derselben Säure durch Oxydation der Verbindung wie seines Reduktionsproduktes, indem der methoxylierte Benzolkern erhalten bleibt. Die Säure vom Schmp. 101° mußte also *o*-Methoxybenzoesäure sein, und in der Tat ergab die Prüfung, daß diese Säure, für die der Schmp. 99° angegeben wird<sup>2)</sup>, aus Ligroin umkrystallisiert, wie unsere Säure bei 101° schmolz und mit dieser keine Depression gab.

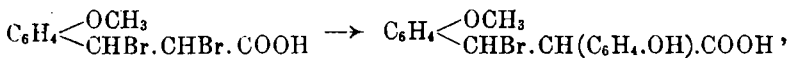
Die Formulierung der Verbindung als *o*-Methoxy-*p*-oxy-stilben erforderte ferner, daß bei der Oxydation des Methyläthers neben der *o*-Methoxybenzoesäure auch Anissäure entstände: beide Säuren konnten nunmehr in der Tat mit Leichtigkeit erhalten und identifiziert werden.

Ehe wir zu der Synthese des Stilbens schritten, suchten wir einen Einblick in den Mechanismus der Reaktion zu bekommen und fanden, daß das Stilben keineswegs, wie es nach den Angaben Werners scheinen könnte, das Hauptprodukt der Reaktion zwischen Phenol

<sup>1)</sup> Dissertation, Rostock 1908, S. 29.

<sup>2)</sup> Beilstein, II, 1493.

und Methyl-cumarsäure-dibromid darstellt, vielmehr ist die Verbindung nur in kleiner Menge darin vorhanden und bildet sich erst in großer Quantität durch vorsichtigen Zusatz von Alkali oder besser Soda. Der Hauptsache nach spielt sich die Umsetzung zwischen dem Dibromid und Phenol so ab, daß das  $\alpha$ -Bromatom der Säure durch den Oxyphenyl-Rest ersetzt wird,

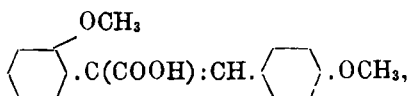


und somit zu einer bromhaltigen Säure, der Methyläther- $\alpha$ -oxyphenyl- $\beta$ -brom-hydrocumarsäure führt, die sich in einer Ausbeute von 65% leicht gewinnen läßt. Nur geringe Mengen dieser Säure zersetzen sich bei der Heftigkeit der Reaktion unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Bromwasserstoff zu dem Oxystilben, das dann (nach Werner) durch siedendes Wasser entzogen werden kann. Bei weitem die Hauptmenge wird dann erst durch Soda wie die  $\beta$ -halogenierten Säuren zerlegt unter Bildung einer olefinischen Verbindung, eben des *o*-Methoxy-*p*-oxystilbens. Es ist dagegen auf keine Weise möglich, die bromhaltige Säure in die zugehörige Zimtsäure überzuführen, trotz zahlreicher Versuche, die wir in dieser Richtung anstellten. Alkali in den verschiedensten Konzentrationen, Dimethylanilin usw. ruft stets die Bildung einer ätherartigen, bimolekularen Verbindung hervor, die sich zwar auch noch in das Stilben umwandeln, aber niemals in reiner, kristallisierter Form isolieren läßt. Diese amorphe Säure ist anscheinend auch neben der bromhaltigen Säure in dem Kondensationsprodukt von vornherein enthalten und erschwerte anfangs die Reingewinnung des wichtigen bromierten Zwischenproduktes.

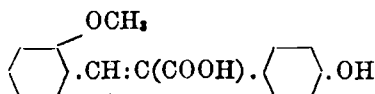
Mit der Erkenntnis, daß in dem ersten Einwirkungsprodukt von Phenol auf Methyl-cumarsäure-dibromid eine  $\alpha$ -Oxyphenyl- $\beta$ -brom-hydrocumarsäure vorliegt, die dann leicht zum Oxystilben führt, ist auch der Satz von Werner<sup>1)</sup>, daß durch eine *o*-ständige Alkoxygruppe die Reaktionsfähigkeit eines dem Benzolkern benachbarten Bromatoms so erhöht wird, daß beim Erwärmen einer solchen Verbindung mit Alkoholen, Phenolen usw. Ersatz des Broms erfolgt, dahin einzuschränken, daß er nur für die Einwirkung von Alkoholen Gültigkeit behält. Dem Phenol gegenüber ist beim Methyl-cumarsäure-dibromid gerade das zum Benzolkern  $\beta$ -ständige Bromatom allein reaktionsfähig, und damit ist die von Werner für Alkohole und Wasser aufgefundenene Gesetzmäßigkeit ihrer vollen Allgemeingültigkeit beraubt.

<sup>1)</sup> B. 39, 27 [1906].

Um die Konstitution des 2-Methoxy-4'-oxystilbens völlig sicherzustellen, haben wir die Verbindung wie ihren Methyläther auf verschiedene Weise synthetisch dargestellt und konnten die Identität der synthetisch erhaltenen Substanzen mit dem Kondensationsprodukt einwandfrei dartun. Kondensiert man nämlich *o*-Methoxyphenyl-essigsäure mit Anisaldehyd und destilliert die erhaltene Dimethoxy-stilben-carbonsäure,



über Natronkalk, so erhält man den Wernerschen Methyläther vom Schmp. 93°, während andererseits *p*-Oxyphenyl-essigsäure mit Salicylaldehyd-methyläther vereinigt eine Oxy-methoxy-stilbencarbonsäure der Formel



liefert, die, mit Natronkalk erhitzt, allerdings nur in kleiner Menge das 2-Methoxy-4'-oxy-stilben vom Schmp. 149° ergibt, dessen Identität mit dem Wernerschen »Oxyphenylcumarin« sich durch Mischprobe beweisen ließ. Wurde die letztgenannte Säure vorher methyliert, so entstand daraus wieder in guter Ausbeute der Methyläther vom Schmp. 93°.

Es sei noch erwähnt, daß Äthyl-cumarsäure-dibromid, mit Phenol kondensiert, ebenso glatt zunächst eine  $\alpha$ -Oxyphenyl-äthyläther- $\beta$ -bromhydrocumarsäure liefert, die, mit Soda behandelt, glatt in 2-Äthoxy-4'-oxystilben übergeht.

#### Experimentelles.

##### 2-Methoxy-4'-oxy-stilben aus Methyl-cumarsäure-dibromid und Phenol.

Da für eine genauere Untersuchung des anfänglich noch für »Oxyphenylcumarin« gehaltenen Körpers größere Mengen desselben erforderlich waren, so mußte die Wernersche Vorschrift, die nur spärliche Ausbeuten gibt, wesentlich verbessert werden. Wir verfahren dazu folgendermaßen:

Man mischt gleiche Teile (etwa je 20 g) Methylcumarsäuredibromid<sup>1)</sup> und Phenol und verflüssigt das Gemisch in einer Porzellan-

<sup>1)</sup> Die Gewinnung des Methylcumarsäuredibromids erfolgt am bequemsten und billigsten aus Cumarin. 50 g davon werden mit einer Lösung von 30 g Natriumhydroxyd und 150 g Wasser am Rückflußkühler erhitzt. Nach eingetretener Lösung läßt man 100 g Dimethylsulfat langsam in die siedende

schale auf siedendem Wasserbade, wobei stürmische Gasentwicklung stattfindet. Nach wenigen Minuten wird die anfangs dünnflüssige Masse unter fortwährendem Rühren bröcklig, wobei man die Reaktion durch Zusatz von 200 ccm kaltem Wasser unterbricht. Auf diesen Moment muß genau acht gegeben werden, da sonst das Reaktionsprodukt verschmiert und sich nicht auswaschen läßt. Man verrührt die rötlichweiße, krümlige Masse wiederholt mit Wasser und wäscht auf der Nutsche das Produkt mit großen Mengen kalten Wassers aus, um alles Pheuol zu entfernen, sodann mit heißem Wasser. Bringt man nun das Reaktionsprodukt mit überschüssiger Sodalösung zusammen, so tritt unter schwacher Gasentwicklung sofort milchige Trübung ein, und nach wenigen Augenblicken ist die Flüssigkeit mit den flimmernden Blättchen des Stilbens erfüllt, zu dessen völliger Gewinnung man noch kurze Zeit auf 60—70° erwärmt. Das schließlich abgesogene Produkt ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol sofort rein und schmilzt scharf bei 149°, niemals höher (nach Werner und Schorndorf bei 150—154°, l. c.). Ausbeute 8—10 g. Das Methoxy-oxy-stilben ist in Eisessig, Alkohol und Benzol in der Wärme ziemlich reichlich löslich, in Ligroin nur in Spuren. Auch in heißer Sodalösung löst es sich etwas und fällt beim Erkalten unverändert wieder aus. Da die Substanz eine andere Zusammensetzung besaß ( $C_{15}H_{14}O_2$ ), als Werner und Schorndorf angeben ( $C_{14}H_{12}O_2$ ), so wurde sie neu analysiert.

0.1287 g Subst.: 0.3768 g  $CO_2$ , 0.0688 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{14}O_2$ . Ber. C 79.6, H 6.2.

Gef. » 79.8, » 5.98.

(Schorndorf) » » 78.9, 78.7, » 5.94, 6.05.

Flüssigkeit laufen, erhitzt danach noch  $\frac{1}{4}$  Stunde und verseift den ausgeschiedenen Doppellester, indem man eine Lösung von 20 g Natriumhydroxyd in 150 g Wasser nach und nach zu dem weiter siedenden Gemisch zugibt. Beim Ansäuern fällt dann Methylcumarinsäure in guter Ausbeute aus, die zur Reinigung in Soda gelöst und mit Äther von etwas unverändertem Cumarin befreit wird. Ausbeute 52 g vom Schmp. 88—89°. Zum Zwecke der Bromierung gibt man die 52 g der Methylcumarinsäure in 250 g Schwefelkohlenstoff und läßt 46.7 g Brom, gelöst in ca. 95 g Schwefelkohlenstoff, langsam zufließen. Die Einwirkung geht am besten im Sonnenlicht vor sich und führt zu dem in Schwefelkohlenstoff schwer löslichen Methylcumarsäuredibromid, das, mit demselben Lösungsmittel ausgewaschen, in schneeweißen Krystallen vom Schmp. 168—170° erhalten wird. In der Mutterlauge hinterbleibt bei gutem Licht nur wenig des noch nicht ganz rein erhaltenen Methylcumarinsäuredibromids. Die Anwendung von Schwefelkohlenstoff ist dem von Perkin (A. 216, 160 [1882]) empfohlenen Chloroform sehr vorzuziehen, da man das Dibromid sogleich rein erhält.

Methyläther- $\alpha$ -oxyphenyl- $\beta$ -brom-hydrocumarsäure.

Löst man das gut ausgewaschene, krümlige Reaktionsprodukt zwischen Phenol und Methylcumarsäuredibromid unter Erwärmen in Eisessig<sup>1)</sup>, so krystallisiert beim Erkalten die gebromte Oxyphenylmethyl-hydrocumarsäure,  $C_6H_4(OCH_3).CHBr.CH(C_6H_4.OH).COOH$ , in farblosen, rhombischen Täfelchen aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 185—186° schmilzt. Ausbeute 13.7 g = 65 % der Theorie.

0.2365 g Sbst.: 0.1250 g AgBr.

$C_{16}H_{15}O_4Br$ . Ber. Br 22.7. Gef. Br 22.49.

Sie zerfällt, wie alle  $\beta$ -bromierten Säuren, leicht mit Soda und liefert glatt das obige Oxystilben. Behandelt man sie mit überschüssigem Alkali, z. B. 10-prozentiger Natronlauge, so erhält man schon nach kurzer Behandlung damit eine bromfreie Säure, die aber nicht die entsprechende Zimtsäure, sondern ein wahrscheinlich bimolekulares Produkt ätherartiger Konstitution darstellt, das leider niemals krystallisiert erhalten werden konnte. Die Versuche wurden in der verschiedensten Weise variiert, unter Verwendung von alkoholischer Lauge, auch in der Wärme, Dimethylanilin u. a. m. Die Analysen ergaben stets wechselnde Zusammensetzung.

Unter der Annahme, daß zwei Moleküle der bromierten Säure unter Austritt von 2HBr und  $H_2O$  zusammengetreten seien, würde sich das Molekulargewicht zu 522 berechnen. Gefunden wurde 495. Die Säure löst sich sehr leicht in Eisessig oder Alkohol und wird auf Wasserzusatz in öligem oder pulveriger Form abgeschieden; weniger löslich ist sie in Benzol, Ligroin, Petroläther. Ein Schmelzpunkt war nicht zu beobachten, da sie sich bei Wasserbad-Temperatur unter Kohlendioxyd-Entwicklung zersetzt. Führt man die Zersetzung im Reagensglase aus und zieht den Rückstand mit Soda aus, so krystallisiert beim Erkalten das *o*-Methoxy-*p*-oxystilben vom Schmp. 149° aus. Dasselbe erhält man beim Umkrystallisieren des Rückstandes aus verdünntem Alkohol. Die Säure ist offenbar auch schon in kleinerer Menge in dem ursprünglichen Reaktionsprodukt enthalten, wird aber beim Behandeln desselben mit Eisessig wegen ihrer größeren Löslichkeit darin zurückgehalten, so daß auf diese Weise die Reindarstellung der bromierten Säure gelingt

## Äther und Ester des 2-Methoxy-4'-oxy-stilbens.

Von den im Folgenden beschriebenen Derivaten ist ein Teil bereits von Werner und Schorndorf (l. c.), ein anderer von Voigt<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Die Erwärmung darf Wasserbad-Temperatur nicht übersteigen, da sonst Zersetzung der Säure eintritt.

<sup>2)</sup> A. Voigt, Dissertation, Rostock 1908. Versuche zum Aufbau einer Isoconmarilsäure und Isocumaransäure.



dargestellt worden. Die betreffenden Verbindungen sind von uns alle aber neu untersucht und neu analysiert worden, da sich ihre richtige Zusammensetzung erst im Laufe dieser Arbeit ergab.

Der Methyläther, das 2,4'-Dimethoxy-stilben, bildet, in alkalischer Lösung mittels Dimethylsulfat dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert, schön blau fluorescierende Blättchen vom konstanten Schmp. 93° (Werner 94—95°). Er entfärbt in Acetonlösung alsbald Permanganat.

0.1327 g Sbst.: 0.3901 g CO<sub>2</sub>, 0.0798 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.00, H 6.66.  
Gef. » 80.17, » 6.72.

Der noch unbekannte Äthyläther, das 2-Methoxy-4'-äthoxy-stilben, mit Hilfe von Diäthylsulfat gewonnen, bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, prachtvoll blau fluorescierende, breite Nadeln vom Schmp. 70°.

0.1345 g Sbst.: 0.3963 g CO<sub>2</sub>, 0.0861 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.3, H 7.1.  
Gef. » 80.36, » 7.16.

Die von Werner und Schorndorf bereits mittels Essigsäureanhydrid dargestellte Acetylverbindung besitzt, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, genau den von Werner angegebenen Schmp. 102°.

0.1326 g Sbst.: 0.3701 g CO<sub>2</sub>, 0.0712 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.1, H 6.0.  
Gef. » 76.12, » 6.0.

Das bisher nicht dargestellte Benzoylderivat, nach Schotten-Baumann gewonnen, krystallisiert aus Alkohol in farblosen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 123°.

0.3568 g Sbst.: 1.0413 g CO<sub>2</sub>, 0.1762 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.00, H 5.45.  
Gef. » 79.57, » 5.52.

In ganz analoger Weise gewannen wir, zwecks Bestimmung der Anzahl der Hydroxylgruppen in dem Stilben, mit Hilfe von *p*-Nitrobenzoylchlorid und verdünnter Natronlauge das 2-Methoxy-4'-*p*-nitrobenzoyl-oxystilben, das aus Eisessig in Form glänzender, goldgelber Blättchen vom Schmp. 148° krystallisiert und in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther, in der Wärme reichlich löslich ist.

0.4444 g Sbst.: 1.1480 g CO<sub>2</sub>, 0.1820 g H<sub>2</sub>O. — 0.1210 g Sbst.: 4.15 ccm N (13°, 752 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 70.4, H 4.53, N 3.75.  
Gef. » 70.45, » 4.58, » 4.05.

Der oben angeführte Methyläther addiert in Schwefelkohlenstofflösung leicht ein Molekül Brom. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das Dibromid als fast weißes Pulver, das, aus

einem Gemisch von Äther und Petroläther umkrystallisiert, den Schmp. 133° zeigt und in den gebräuchlichen Solvenzien, außer Petroläther und Ligroin, löslich ist. An der Luft verändert es sich in wenigen Tagen.

0.1290 g Subst.: 0.1212 g AgBr.

$C_{16}H_{16}O_2Br_2$ . Ber. Br 40.00. Gef. Br 39.98.

Auch das Acetylderivat des Stilbens liefert in Chloroform ein Dibromid, das Alkohol krystallisiert, den Schmp. 170° besitzt (Voigt, Diss., S. 53) und kleine, farblose Blättchen bildet.

#### Reduktion des Methoxy-oxy-stilbens und seines Methyläthers.

Die von Voigt (Diss., S. 48) ausgeführte Reduktion des Methyläthers erfolgt in sehr glatter Weise bei der Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung des Körpers. Man erhält die Hydroverbindung, das 2-Methoxy-4'-methoxy-dibenzyl, als wasserhelles Öl, das beim Abkühlen auf Eis fest wird und, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 45° schmilzt. Wir analysierten die Verbindung aufs neue.

0.1121 g Subst.: 0.3259 g  $CO_2$ , 0.0756 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{18}O_2$ . Ber. C 79.3, H 7.4.

Gef. » 79.29, » 7.54.

Viel größere Schwierigkeiten verursachte die Reduktion des nicht methylierten Oxystilbens zum Methoxy-oxy-dibenzyl. Erforderlich zum Gelingen ist zunächst die Anwendung von Amylalkohol und sodann eine möglichst große Konzentration der entstehenden Amylatlösung, damit der Siedepunkt in die Höhe rückt. Wird für diese nicht gesorgt, so bleibt die Hydrierung öfter aus.

Man erhitzt 5 g des Methoxy-oxystilbens in 150 g Amylalkohol am Rückflußkühler zum Sieden und trägt allmählich 20 g Natrium ein, indem man dafür sorgt, daß das sich ausscheidende Amylat durch 50 g Amylalkohol wieder in Lösung gebracht wird, was gegen Ende des Prozesses noch einmal notwendig wird. Wenn nach ca. 5 Stunden sämtliches Natrium gelöst ist, so gießt man die noch heiße Lösung in 500 ccm Wasser und destilliert den Amylalkohol mit Wasserdämpfen ab. Nach dem Erkalten neutralisiert man den Kolbenrückstand nahezu mit Salzsäure und fällt durch Einleiten von Kohlensäure das Reaktionsprodukt, das man aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle mehrfach umkrystallisiert.

Man erhält so das 2-Methoxy-4'-oxy-dibenzyl in farblosen, langen Nadeln vom Schmp. 63°, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich sind.

0.1221 g Sbst.: 0.3538 g CO<sub>2</sub>, 0.0773 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 78.9, H 7.0.  
Gef. » 79.02, » 7.08.

Die neuerdings vielfach angewandte Reduktionsmethode mittels Platinschwarz und Wasserstoff<sup>1)</sup> führt auffallenderweise hier nicht zum Ziele, das Stilben bleibt bei dieser Methode vielmehr vollkommen unverändert, auch wenn man den Versuch auf dem Wasserbade ausführt. Behandelt man das Methoxy-oxy-dibenzyl mit Dimethylsulfat und Natronlauge, so erhält man leicht den obigen Dimethyläther vom Schmp. 45°. Benzoylierung nach Schotten-Baumann führt zu dem aus Alkohol in farblosen, seidenglänzenden Nadeln krystallisierenden 2-Methoxy-4'-benzoyloxy-dibenzyl vom Schmp. 69°.

0.0999 g Sbst.: 0.2915 g CO<sub>2</sub>, 0.0550 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 79.52, H 6.02.  
Gef. » 79.58, » 6.15.

Bei der Einwirkung von *p*-Nitrobenzoylchlorid und Natronlauge wird ebenso der in cremegelben Blättchen vom Schmp. 135° krystallisierende Nitrobenzoylester erhalten, der in Alkohol, Äther und Ligroin schwer, in Benzol und Toluol leichter löslich ist. Mit der Analyse dieser Substanz ist die Anwesenheit von nur einer Hydroxylgruppe in dem Dihydroderivat bewiesen.

0.1390 g Sbst.: 4.6 ccm N (11°, 754 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. N 3.71. Gef. N 3.94.

#### Oxydation des Methoxy-oxy-stilbens und seines Dihydroderivates.

Die Oxydation führte, wie eingangs dargelegt, bei beiden Verbindungen zu derselben Säure, der *o*-Anissäure, was zunächst mit völliger Sicherheit die Anwesenheit noch eines Methoxyls in der Wernerschen Verbindung bewies, doch ergab das Verfahren sehr ungleiche Ausbeuten an der Säure. Ehe die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Säuren erkannt war und die Analysen einwandfreie Resultate ergeben hatten, glaubten wir in der durch Oxydation des reduzierten Körpers entstandenen Säure noch  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Phenoxy-propionsäure sehen zu können, von denen die erste allerdings bei 115—116°, die letzte bei 98° schmilzt<sup>2)</sup>. Bei der Mischprobe mit der erhaltenen Säure vom Schmp. 101° ergaben sich aber so starke Depressionen, so daß die Annahme der Identität mit einer dieser Säuren fallen gelassen werden mußte. Dagegen ergab Vergleich und Mischprobe der Säure

<sup>1)</sup> Willstätter und Mayer, B. 41, 1475, 2199 [1908].

<sup>2)</sup> Bischoff, B. 33, 925, 928 [1900].

sowie ihres Amids mit der *o*-Methoxy-benzoesäure und deren Amid in jeder Beziehung völlige Übereinstimmung.

Die Oxydation wurde in folgender Weise ausgeführt. 5 g des Dihydroderivates wurden in 15 g 10-prozentiger Natronlauge gelöst und unter Erhitzen am Rückflußkühler mit einer Lösung von 31.6 g Kaliumpermanganat in 600 g Wasser allmählich versetzt. Nach ca. 1 Stunde wurde mit Salzsäure angesäuert, der Braunstein durch schweflige Säure zerstört und die Lösung nach Übersättigen mit Kochsalz mehrmals ausgeäthert. Der ölige Rückstand wurde nochmals in Soda gelöst, zur Entfernung von Unreinigkeiten wieder mit Äther ausgeschüttelt und aus der Lösung nach dem Ansäuern die Säure durch Äther entzogen. Sie wurde beim Erhalten alsbald krystallin, danach auf Ton abgepreßt und aus Ligroin umkrystallisiert, woraus sie in kleinen farblosen Nadeln vom Schmp. 101° zu erhalten ist. Sie ist in Wasser und fast allen organischen Lösungsmitteln ziemlich reichlich löslich. Die Ausbeute betrug etwa 1.2 g. In Acetonlösung ist sie gegen Permanganat völlig beständig.

0.1291 g Sbst.: 0.3004 g CO<sub>2</sub>, 0.0618 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 63.2, H 5.2.

Gef. » 63.46, » 5.35.

Sehr viel schlechter gelingt, wie schon Voigt (loc. cit.) fand, die Oxydation des nicht hydrierten Methoxy-oxy-stilbens. Das Reaktionsprodukt ist meist stark verschmiert, und der selbst aus Ligroin umkrystallisierten Säure haften hartnäckig geringe Verunreinigungen an, die eine Unbeständigkeit gegen Permanganat vortäuschen. Erst durch öfteres Behandeln mit Tierkohle sind diese zu entfernen. Die Säure zeigt dann denselben Schmp. 101°, und die Mischprobe mit der vorigen ergibt die Identität.

#### Oxydation des 2.4'-Dimethoxy-stilbens.

Die mit Permanganat ausgeführte Oxydation ergab, wie in der Einleitung auseinandergesetzt, ein Gemisch von *o*- und *p*-Methoxybenzoesäure, womit die Anwesenheit von zwei Methoxygruppen in dem Methyläther bewiesen war. Es wurde zunächst der Versuch gemacht, den Dimethyläther zu einem Gemisch von Salicylaldehyd-methyläther und Anisaldehyd zu oxydieren, doch ohne nennenswerten Erfolg: nur durch den Geruch konnte Anisaldehyd vermutet werden.

Die Oxydation wurde in der beim vorigen Versuch beschriebenen Weise ausgeführt und auf 4 g des Dimethoxy-stilbens 7.5 g Kaliumpermanganat verwandt. Nach dem Ansäuern mit schwefliger Säure fiel in Flocken eine Säure aus, die nach dem Trocknen auf Ton bei 180°, nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 184° schmolz. Die Mischprobe mit der ebenfalls bei 184° schmelzenden Anissäure ergab die Identität. Die restierende, durch Ausäthern aus der Lösung gewonnene Säure schmolz sehr unscharf zwischen 90° und 140°. Die Trennung des Gemisches gelang aber unschwer durch Behandeln mit kleinen Mengen heißen Wassers, worin Anissäure viel schwerer löslich ist als *o*-Methoxy-benzoesäure. Die bei der Einengung der

wäßrigen Lösung schließlich ausfallende, in derben Tafeln krystallisierende Säure schmolz zunächst bei 98°, aus Ligroin umkrystallisiert, bei 101°. Sie zeigte mit reiner *o*-Anissäure keine Depression.

### Synthese des 2,4'-Dimethoxy-stilbens.

#### 1. Aus *o*-Methoxyphenyl-essigsäure und Anisaldehyd.

Den für die Darstellung der *o*-Methoxyphenylessigsäure notwendigen *o*-Methoxy-benzylalkohol stellten wir uns synthetisch aus Salicylaldehyd-methyläther dar, was die Einhaltung besonderer Bedingungen notwendig machte.

140 g krystallisierter *o*-Methoxy-benzaldehyd werden in einem verschließbaren Gefäß mit einer Lösung von 126 g Kalihydrat in 60 g Wasser gclinde erwärmt und kräftig durchgeschüttelt, bis eine haltbare Emulsion entsteht. Hierfür ist die angegebene Konzentration der Lauge unbedingt erforderlich. Bei zu starker Selbsterwärmung des Gemisches kühlt man das Gefäß durch Einstellen in kaltes Wasser und läßt dann die Emulsion bei etwa 30° ca. 48 Stdn. lang stehen, wonach kein Aldehyd mehr nachweisbar ist. Danach verdünnt man mit viel Wasser und äthert das Methylsalicylgenin aus, das dann zwecks Entfernung kleiner Mengen von Methylsalicylaldehyd zwei Stunden mit Bisulfit geschüttelt wird. Die wieder mit Äther aufgenommene Substanz wird dann mit Natronlauge und schließlich mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen destilliert. Das bei 245–255°<sup>1)</sup> übergehende Produkt ist für die weitere Verarbeitung genügend reiner *o*-Methoxybenzylalkohol. Ausbeute 54 g.

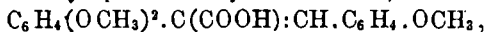
Die Umwandlung des Alkohols in das *o*-Methoxybenzylchlorid und -cyanid erfolgte nach den Angaben von Pschorr<sup>1)</sup>, und wir hofften, den letztgenannten Körper mit Anisaldehyd nach der bekannten Methode von Frost<sup>2)</sup> kondensieren zu können. Es gelang indessen auf keine Weise, weder mit Natriumäthylat, noch mit Piperidin, Triäthylamin oder Natriumamid die Kondensation herbeizuführen, und es muß dieser Mißerfolg auf die sterische Hinderung der *o*-Methoxygruppe zurückgeführt werden. Dagegen gelang die Kondensation der *o*-Methoxyphenylessigsäure mit dem Aldehyd nach der Perkinschen Synthese leicht.

9.5 g *o*-methoxyphenylessigsäures Natrium wurden mit 6.8 g Anisaldehyd und 48 g Essigsäureanhydrid 40 Stunden im Ölbade auf 123–125° erhitzt. Das braune Reaktionsprodukt wurde mit Wasser zur Zerstörung des Anhydrids gekocht und die erste ölige, dann fest werdende Masse nach dem Absaugen mit Sodalösung extrahiert. Nach dem Ansäuern der durch Äther von Verunreinigungen befreiten Lösung fiel die erwartete Säure krystallinisch aus. Sie wurde unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute ca. 9.8 g.

<sup>1)</sup> B. 33, 165 [1900].

<sup>2)</sup> A. 230, 157 [1889].

Die  $\alpha$ -*o*-Anisyl-*p*-methoxy-zimtsäure,



krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in fast weißen Nadeln vom Schmp. 191° und ist in Lösungsmitteln nicht sehr löslich, schwer löslich in Äther, etwas leichter in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform.

0.1555 g Subst.: 0.4100 g CO<sub>2</sub>, 0.0795 g H<sub>2</sub>O.

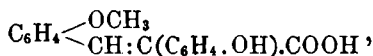
C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.8, H 5.6.

Gef. » 71.91, » 7.71.

Unterwirft man die mit Natronkalk verriebene Säure der trocknen Destillation, so erhält man ein mit Öltröpfen durchsetztes Destillat, in dem diese bald fest werden. Sie sind sodaunlöslich und bilden, aus Alkohol umkrystallisiert, schön blau fluorescierende Blättchen vom Schmp. 93°. Eine Mischprobe, sowie der Vergleich dieser Substanz mit dem Wernerschen Methyläther ergab völlige Übereinstimmung.

## 2. Aus *p*-Oxyphenyl-essigsäure und Methyl-salicylaldehyd.

Diese zweite Synthese haben wir unternommen, um die Eigenschaften der  $\alpha$ -Oxyphenyl-methyläther-cumarsäure kennen zu lernen, die wir aus dem bromhaltigen Reaktionsprodukt (aus Phenol und Methylcumarsäuredibromid) zuerst noch zu gewinnen hofften. Die Synthese, ausgehend von der nach Pschorr<sup>1)</sup> dargestellten *p*-Oxyphenyl-essigsäure, gestaltete sich ganz so, wie die vorige, und das Reaktionsprodukt wurde ebenso verarbeitet. Die Kondensation mit Salicylaldehyd-methyläther erfolgt sehr leicht, und man erhält (aus 10 g *p*-oxyphenyl-essigsäurem Natrium und 7.8 g *o*-Methoxybenzaldehyd) 8 g  $\alpha$ -*p*-Oxyphenyl-methyläther-cumarsäure,



die durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle fast farblos erhalten wird. Die Säure ist in Alkohol ziemlich löslich, besonders in der Wärme sehr reichlich, in Benzol wenig, in Ligroin, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform fast gar nicht löslich und schmilzt bei 202°. Krystallform aus Alkohol oder Eisessig: zu Drusen vereinigte Nadeln.

0.1453 g Subst.: 0.3778 g CO<sub>2</sub>, 0.0685 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.1, H 5.18.

Gef. » 70.91, » 5.27.

<sup>1)</sup> B. 33, 170 [1900].

Destilliert man die Säure mit Natronkalk, so erhält man nur ein sehr wenig Öl enthaltendes Destillat. Das Öl, durch Äther entzogen, erstarrt schließlich beim Reiben und schmilzt dann, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 149°; eine Mischprobe mit dem Methoxy-oxy-stilben ergibt keine Depression, wodurch die Identität bewiesen ist.

Behandelt man die Säure in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat, so erhält man zunächst den Doppelester und daraus durch Verseifung die bei 198° schmelzende  $\alpha$ -*p*-Methoxyphenyl-methylcumarsäure.

0.1405 g Sbst.: 0.3698 g CO<sub>2</sub>, 0.0711 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.8, H 5.6.

Gef. » 71.78, » 5.66.

Diese Säure liefert, mit Natronkalk destilliert, ganz glatt den Methyläther des Oxystilbens vom Schmp. 93°. Sie krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in mikroskopisch kleinen, rechteckigen Täfelchen, ist sehr schwer löslich in Äther, leichter in heißem Alkohol.

#### Äthyläther- $\alpha$ -oxyphenyl- $\beta$ -brom-hydrocumarsäure und 2-Äthoxy-4'-oxy-stilben.

Kondensiert man Äthylcumarsäuredibromid (10 g) vom Schmp. 156° mit Phenol (10 g) in der beim Methylcumarsäuredibromid beschriebenen Weise, so erhält man beim Ausziehen mit Eisessig die in Nadeln vom Schmp. 166° krystallisierende Äthyläther- $\alpha$ -oxyphenyl- $\beta$ -brom-hydrocumarsäure, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CHBr.CH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OH).COOH (6.8 g).

0.2453 g Sbst.: 0.2608 g AgBr.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. Br 45.45. Gef. Br 45.25.

Die Säure verhält sich gegen Sodalösung genau wie die Methylverbindung; aus der milchigen Trübung scheidet sich ein alsbald erstarrendes Öl ab, das aus Ligroin in blau fluoreszierenden Nadeln vom Schmp. 107° krystallisiert. Das so entstandene 2-Äthoxy-4'-oxy-stilben ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich, auch etwas in heißer Sodalösung.

0.1374 g Sbst.: 0.4028 g CO<sub>2</sub>, 0.0805 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.00, H 6.7.

Gef. » 79.95, » 6.55.

Methyliert man das Stilben in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat, so erhält man den aus Ligroin in derben, blau fluoreszierenden Blättchen krystallisierenden Methyläther vom Schmp. 60°, der in fast allen Lösungsmitteln löslich ist.

0.1792 g Subst.: 0.5271 g CO<sub>2</sub>, 0.1144 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.3, H 7.1.

Gef. » 80.22, » 7.14.

Wir hoffen, bald zeigen zu können, daß die Einwirkung homologer Phenole auf Methylcumarsäuredibromid in noch anderer und ganz unerwarteter Weise verläuft.

Rostock, Juni 1911.

#### 244. R. Stoermer: Über Phenyl-Wanderungen bei der Synthese phenylierter Cumarone. (Zur Kenntnis des Phosphortribromids als Reduktionsmittel. III.)

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 13. Juni 1911.)

In früheren Abhandlungen über die Reduktionswirkung des Phosphortribromids<sup>1)</sup> ist von mir z. T. gemeinsam mit O. Kippe und O. Martinsen gezeigt worden, daß viele Verbindungen mit der Atomgruppierung CO.CH<sub>2</sub> bzw. NH.CO beim Erhitzen mit dem genannten Agens größtenteils sehr leicht zu sauerstofffreien Körpern reduziert werden können, die den Komplex CH:CH bzw. N:CH besitzen, ein Verfahren, das sich ganz besonders zur bequemen Darstellung beliebiger Pyrazole aus Pyrazolonen ausgestalten ließ. Aber auch für gewisse andere Körperklassen hat sich die Methode als ausgezeichnet brauchbar erwiesen, so vor allem für die Reduktion gewisser aromatischer  $\gamma$ -Lactone zu Cumaron-Derivaten, die so sehr leicht zugänglich sind, da die betreffenden Lactone, z. B. das *o*-Oxy-diphenyllessigsäure-lacton und alle seine Abkömmlinge nach den Arbeiten Bistrzyckis und seiner Schüler<sup>2)</sup> in beliebiger Menge darstellbare Ausgangsmaterialien sind.

Die Umsetzung geht hier in der Weise vor sich, daß bei Anwendung von Phosphortribromid unter gewöhnlichem Druck bei höherer Temperatur in ziemlich guter Ausbeute 2-phenylierte Cumarone entstehen, während oberhalb 200° im geschlossenen Rohr neben den genannten Verbindungen auch solche Cumarone sich bilden, die das Phenyl in der 1-Stellung enthalten. Unter Beibehaltung der

<sup>1)</sup> 1. Abhandlung, B. **36**, 3986 [1903]; 2. Abhandlung, A. **352**, 322 [1907].

<sup>2)</sup> Bistrzycki und Flatau, B. **30**, 127 [1897]; Bistrzycki und Simonis, B. **31**, 2812 [1898]; Cramer, B. **31**, 2813 [1898]; Simonis, B. **31**, 2821 [1898] u. a.