

0.1792 g Subst.: 0.5271 g CO₂, 0.1144 g H₂O.

C₁₇H₁₈O₂. 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.)

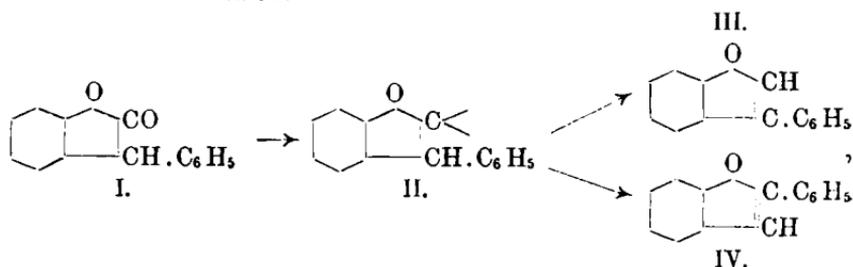
In früheren Abhandlungen über die Reduktionswirkung des Phosphortribromids¹⁾ ist von mir z. T. gemeinsam mit O. Kippe und O. Martinsen gezeigt worden, daß viele Verbindungen mit der Atomgruppierung CO.CH₂ bzw. NH.CO beim Erhitzen mit dem genannten Agens größtenteils sehr leicht zu sauerstofffreien Körpern 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 γ -Lactone zu Cumaron-Derivaten, die so sehr leicht zugänglich sind, da die betreffenden Lactone, z. B. das *o*-Oxy-diphenylelessigsäure-lacton und alle seine Abkömmlinge nach den Arbeiten Bistrzyckis und seiner Schüler²⁾ 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

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

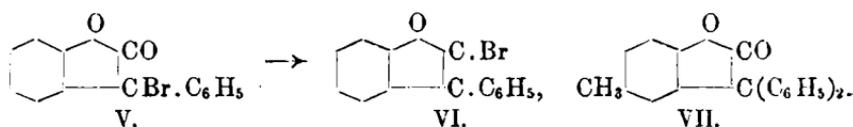
²⁾ Bistrzycki und Flatau, B. **30**, 127 [1897]; Bistrzycki und Simonis, B. **31**, 2812 [1898]; Cramer, B. **31**, 2813 [1898]; Simonis, B. **31**, 2821 [1898] u. a.

Annahme eines labilen Zwischenproduktes würde die Reaktion nach dem Schema verlaufen:



und gerade die Entstehung der beiden Isomeren diene als Stütze für die Auffassung, daß intermediär nicht ein gebromtes Phenylcumaron, sondern ein nicht selbständig existenzfähiges Zwischenprodukt entstanden war, von dem aus die Bildung der beiden Phenylcumarone ohne weiteres verständlich erschien.

Während nun allerdings bei den Pyrazolonen die Bildung von Brompyrazolen bei der Einwirkung von Phosphorbromiden bei niedriger Temperatur sich leicht nachweisen ließ¹⁾, ist etwas Ähnliches bei den genannten Lactonen nicht der Fall: auch bei niedriger Temperatur konnten niemals Bromphenyl-cumarone erhalten werden, und diese letzteren, auf anderem Wege dargestellt, werden durch Erhitzen mit Phosphortribromid nicht verändert. Die Versuche haben also erwiesen, daß man nicht umhin kann, in dieser Gruppe der Lactone, die anscheinend nur sehr schwer dazu neigen, in Enolformen überzugehen, die vorübergehende Existenz von labilen Zwischenformen anzunehmen. Auch eine sekundäre Umlagerung des primär entstandenen 2-Phenylcumarons erscheint ausgeschlossen, denn zahlreiche Versuche²⁾, diesen Körper durch Erhitzen mit Phosphortribromid bei den verschiedensten Temperaturen in 1-Phenylcumaron umzulagern, sind ohne jedes Ergebnis geblieben, vielmehr wurde das unveränderte Material quantitativ zurückgewonnen. Auffällig erscheint nur, daß es nicht gelang, Oxydiphenyl-bromessigsäurelacton auf dem gleichen Wege in Bromphenylcumaron umzulagern:



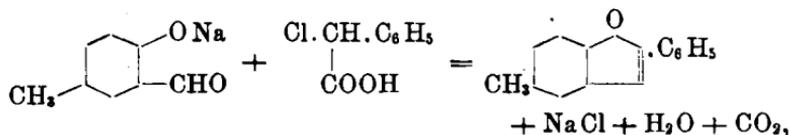
¹⁾ Michaelis und Behn, B. 33, 2603 [1900]; Stoermer und Martinsen, loc. cit.

²⁾ Vergl. Claus Decker, Zur Kenntnis phenylierter Cumarone, Dissertation, Rostock 1907.

Wenigstens konnten die sehr geringen Mengen des gewonnenen bromhaltigen Öles nicht mit Sicherheit mit Brom-phenyl-cumaron identifiziert werden. Auch auf das Kresyl-diphenylessigsäure-lacton (VII) war Phosphortribromid ohne jede Einwirkung, und die erwartete Umwandlung in 1.2-Diphenyl-4-methylcumaron war nicht eingetreten.

Die Neigung zur Wanderung des Phenyls in die 1-Stellung ist bei der angeführten Reaktion nur sehr gering und wird auch durch Einführung von geeigneten Substituenten in den Benzolkern nicht vergrößert, sondern im Gegenteil nur noch verringert, so daß bei den in der 4-Stellung halogenierten Lactonen überhaupt keine Radikalverschiebung mehr eintritt, sondern nur die Bildung von 2-Phenylcumaronen (in ganz guter Ausbeute) beobachtet werden kann¹⁾. Das Mißlingen dieser Versuche ist darauf zurückzuführen, daß zur Umlagerung ziemlich hohe Temperaturen (bis 250°) erforderlich sind, bei denen aber die anderweitigen Zersetzungen so überwiegen können, daß es zur Bildung von 1-Phenylcumaronen nicht mehr kommt. Eine leidlich gute Ausbeute an einem solchen erhält man überhaupt nur bei dem nicht substituierten Lacton.

Um die Konstitution der nur in so kleiner Menge erhältlichen homologen 1-Phenylcumarone, die bisher noch nicht bekannt waren, sicherzustellen, haben wir ihre Synthese aus homologen Salicylaldehyden und Phenyl-chlor-essigsäure nach dem Verfahren von Stoermer und Reuter²⁾ in Angriff genommen:



wobei sich eine völlige Identität des synthetischen mit dem durch Phenylwanderung entstandenen Produkt ergab.

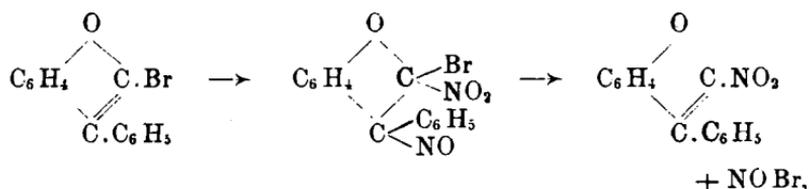
Für die 1-Phenylcumarone charakteristisch ist die Gelbfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure, die bald in Grün umschlägt.

Die durch direkte Bromierung der 2-Phenylcumarone entstehenden 1-Brom-2-phenyl-cumarone zeigen in mancher Richtung eine ziemlich auffallende Beweglichkeit des Bromatoms. So lassen sie sich bei der Einwirkung salpetriger Dämpfe ziemlich glatt in 1-Nitro-2-phenyl-cumarone überführen, gerade wie das 1-Bromcumaron selbst,

¹⁾ K. Hildobrandt, Zur Kenntnis phenylierter Cumarone, Dissertation, Rostock 1906.

²⁾ B. 36, 3979 [1903].

das nach Stoermer und Kahlert¹⁾ so sehr gut in 1-Nitrocumaron übergeht. Sehr viel einfacher gestaltet sich das Verfahren, wenn man das gebromte Cumaron in Eisessig löst, einige Kubikzentimeter konzentrierter Salpetersäure und dann etwas Natriumnitrit hinzugibt und nun so lange erwärmt, bis keine Bromdämpfe mehr entweichen. Man erhält so den Nitrokörper beim Eingießen in Wasser sogleich fast rein. Nach den Untersuchungen besonders von Wallach²⁾ und von Wieland³⁾ kann es wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, daß man es hierbei ebenfalls mit einer Anlagerung von Stickstofftrioxyd und einer dann nachfolgenden Abspaltung von Nitrosylbromid zu tun hat:



wenngleich Anlagerungsprodukte nicht gefaßt werden können. Die isomeren 1-Phenyl-2-brom-cumarone setzen sich mit salpetriger Säure in diesem Sinne nicht um.

Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid unter Druck auf die oben angeführten Lactone entstehen sehr glatt die entsprechenden 1-Chlor-2-phenyl-cumarone, ohne daß dabei jemals, wie auch zu erwarten, eine Phenylwanderung zu beobachten gewesen wäre. Diese so leicht zugänglichen Körper lassen sich nicht zu den chlorfreien Verbindungen reduzieren, weder durch Phosphortribromid, noch durch andere Reduktionsmittel. Natrium und Alkohol führt sogleich in die entsprechenden Phenylcumarane über, die bei der Einwirkung von Brom das Halogen nicht mehr im Furanring, sondern im Benzolkern fixieren. Derartige im Benzolkern halogenierte Phenylcumarane lassen sich nicht darstellen durch Reduktion der entsprechenden Cumarone oder 1-Chlorcumarone, denn in allen Fällen entsteht das nichtsubstituierte 2-Phenylcumaran, indem auch das Halogen des Benzolkerns durch die Einwirkung von Natrium und Alkohol herausgenommen wird.

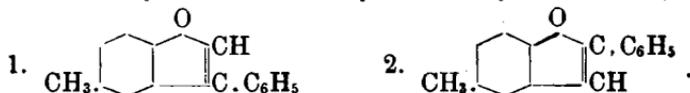
Endlich sei noch erwähnt, daß alle Versuche, 1-Phenyl-cumarone, entsprechend der bekannten Anschützchen Synthese von Stilben aus Zimtsäurephenylester, durch trockne Destillation von Cumarilsäurephenylestern zu erhalten, völlig fehlschlagen.

¹⁾ B. 35, 1638 [1902]. ²⁾ A. 332, 305 [1904]. ³⁾ A. 329, 225 [1903].

Experimentelles.

(Nach Versuchen des Hrn. Claus Decker.)

2-Phenyl- und 1-Phenyl-4-methylcumaron,



Das nach den Angaben von Bistrzycki und Simonis¹⁾ leicht in guter Ausbeute gewinnbare Phenyl-*p*-kresylessigsäurelacton läßt sich sowohl durch Erhitzen mit Phosphortribromid wie mit Phosphorpentasulfid in 2-Phenyl-4-methylcumaron überführen.

Zu dem Zwecke erhitzt man 10 g staubtrocknes Lacton mit 30 g Phosphortribromid in einem langhalsigen, mit angeschmolzenem Steigrohr versehenen Kolben 14 Stunden auf 190° im Ölbad, wobei nach anfänglichem Entweichen von Bromwasserstoff der Kolbeninhalt eine rote Farbe und ziemlich dickflüssige Konsistenz bekommt. Gießt man dann in Wasser (Phosphorwasserstoff-Entwicklung!) und leitet in die stark alkalisch gemachte Lösung einen Wasserdampfstrom, so geht das 2-Phenyl-4-methylcumaron als farbloses Öl über, das nach dem Ausäthern destilliert wird. Ausbeute 1.5 g.

In ähnlicher Weise entsteht derselbe Körper bei viertelstündigem Erhitzen einer innigen Mischung von 5 g Lacton mit 12 g Phosphorpentasulfid im Ölbad auf 200—210°. Das Präparat ist aber gelblich gefärbt und besitzt einen höchst unangenehmen Geruch, der sich nur bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade einigermaßen verliert. Ausbeute 0.6 g

Das reine 2-Phenylmethylcumaron siedet bei 193° bei 20 mm Druck, erstarrt beim Abkühlen nicht und färbt sich wie alle 2-Phenylcumarone mit konzentrierter Schwefelsäure intensiv rot. Geruch süßlich aromatisch.

0.1032 g Subst.: 0.3283 g CO₂, 0.554 g H₂O.

C₁₅H₁₂O. Ber. C 86.54, H 5.77.

Gef. » 86.76, » 6.00.

Erhitzt man 3 g 2-Phenylmethylcumaron mit 50—60 g absolutem Alkohol und 10 g Natrium, so erhält man bei nachfolgender Wasserdampf-Destillation leicht das alsbald krystallinisch erstarrende 2-Phenyl-4-methylcumaron in einer Ausbeute von 90 %, das weiße Prismen vom Schmp. 57° bildet und sich als identisch mit dem schon früher von Stoermer und Kippe²⁾ dargestellten Produkt erwies.

Bleibt man bei der Einwirkung von Tribromid auf das Lacton im zugeschmolzenen Rohr unter der Temperatur von 230°, so entsteht auch fast nur die 2-Phenylverbindung, während bei 255° schon fast völlige Verkohlung eintritt. Erhitzt man das Lacton (7.5 g) dagegen

¹⁾ B. 31, 2812 [1898]. ²⁾ B. 36, 4001 [1903].

mit 25 g Tribromid vorsichtig auf 235—238° und erhält die Mischung bei dieser Temperatur 18—20 Stunden, so ist der Rohrinhalt dickflüssig und dunkelgrün gefärbt, und es entweicht beim Öffnen eine große Menge von Bromwasserstoff. Bei der Dampfdestillation geht ein Öl über, das alsbald teilweise zu Krystallen erstarrt, die, auf Ton abgepreßt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 129° zeigen.

Dieses 1-Phenyl-4-methyl-cumaron bildet rein weiße, verfilzte Nadelchen, die mit konzentrierter Schwefelsäure sich zuerst citronengelb und nach kurzer Zeit grün färben, eine Färbung, die auch bei längerem Stehen kaum verblaßt¹⁾.

Zur sicheren Feststellung der Konstitution der Substanz wurden 6 g Homosalicylaldehyd ($\text{CHO}:\text{OH}:\text{CH}_3 = 3:4:1$) (1.5 Mol.), 9 g Phenylchloroessigsäure (1.5 Mol.) und 4 g Natriumhydroxyd (3 Mol.) mit 14 g Alkohol und 8 g Wasser im Rohr 15—18 Stunden auf 205—210° erhitzt und der Rohrinhalt (starker Druck!) danach mit Wasserdampf destilliert²⁾. Das übergehende 1-Phenyl-4-methylcumaron erstarrt schon im Kühler und schmilzt bei 129°, eine Mischprobe mit dem obigen bei 128.5—129°. Ausbeute gering.

0.0982 g Sbst.: 0.312 g CO_2 , 0.0521 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 86.54, H 5.77.

Gef. » 86.68, » 5.96.

Brom wird von 2-Phenyl-4-methylcumaron in Schwefelkohlenstofflösung zumal im Sonnenlicht unter reichlicher Bromwasserstoff-Entwicklung sofort aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels krystallisieren sofort sternförmig gruppierte Nadeln von 1-Brom-2-phenyl-4-methyl-cumaron aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 65° schmelzen und mit konzentrierter Schwefelsäure nur eine schwache Rotfärbung zeigen.

0.1451 g Sbst.: 0.0920 g AgBr.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrO}$. Ber. Br 26.94. Gef. Br 26.98.

Alle Versuche, denselben Körper aus dem Phenyl-*p*-kresyl-brom-essigsäurelacton vom Schmp. 96° durch Reduktion und Umlagerung

¹⁾ Bei Gelegenheit der Darstellung obiger Verbindung wurde durch besondere Versuche festgestellt, daß die 2-Phenylverbindung, und zwar das leichter zugängliche 2-Phenyl-cumaron selbst sich nicht durch längeres Erhitzen mit Tribromid auf 235° sekundär in 1-Phenylcumaron umlagert. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich gar kein Druck, und das leicht identifizierbare 2-Phenylcumaron (Stoermer und Kippe, B. 36, 4005 [1903]) wurde quantitativ wiedergewonnen. Ebenso verhielt sich das durch direkte Bromierung gewonnene 1-Brom-2-phenyl-cumaron, das bei gleicher Behandlung ebenfalls fast quantitativ zurückgewonnen wurde und noch den gleichen Bromgehalt besaß. (Ber. 29.3 %, Gef. 29.6 %.)

²⁾ Vergl. B. 36, 3979 [1903].

unter dem Einfluß von Phosphortribromid oder -pentasulfid zu erhalten, hatten nur ein negatives Ergebnis¹⁾.

Läßt man auf die Bromverbindung unter einer Glasglocke die Dämpfe von salpetriger Säure einwirken, so entsteht langsam das 1-Nitro-2-phenyl-4-methyl-cumaron, das man bequemer erhält, wenn man 2 g Bromid in 10 ccm Eisessig löst und nach Zusatz von etwas konzentrierter Salpetersäure und Natriumnitrit erwärmt, bis kein Brom mehr entweicht. Gießt man dann in Wasser, so scheiden sich aus der Flüssigkeit gelbe Flocken aus, die, nach dem Auswaschen auf Ton getrocknet und wiederholt aus Alkohol umkristallisiert, kleine, strahlig gruppierte, gelbe Nadeln vom Schmp. 115—116° bilden. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

0.1074 g Sbst.: 0.2800 g CO₂, 0.0422 g H₂O. — 0.2810 g Sbst.: 13.5 ccm N (13°, 769 mm).

C₁₅H₁₁O₃N. Ber. C 71.15, H 4.34, N 5.53.

Gef. » 71.02, » 4.69, » 5.77.

Das Bromid reagiert auch leicht mit Piperidin unter Abscheidung von bromwasserstoffsäurem Piperidin, doch gelang es nicht, die entsprechende Piperidoverbindung zu isolieren²⁾.

¹⁾ Dasselbe war der Fall mit dem Oxydiphenylbromessigsäurelacton, das gewonnene bromhaltige Öl besaß nur einen Bromgehalt von 8% statt 29.3%.

²⁾ Bei Gelegenheit dieser Versuche wurde auch die Bromierung des 2- und 1-Phenylcumarons vorgenommen und das Verhalten der Bromide gegen salpetrige Säure geprüft. Die Bromierung erfolgt leicht, wie oben, in Schwefelkohlenstoff. Das 1-Brom-2-phenyl-cumaron ist ein süßlich riechendes Öl vom Sdp. 195° bei 20 mm Druck, das auf keine Weise erstarrt.

0.1936 g Sbst.: 0.1340 g AgBr.

C₁₄H₉OBr. Ber. Br 29.3. Gef. Br 29.45.

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht das bekannte 2-Phenylcumaron vom Schmp. 38—39°. Bei der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure und Natriumnitrit in Eisessiglösung (wie oben) erhält man leicht das bei 105° schmelzende, in schönen, langen, gelben Nadeln kristallisierende 1-Nitro-2-phenyl-cumaron, leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Ligroin. Durch Reduktion ist eine Amidoverbindung nicht zu erhalten.

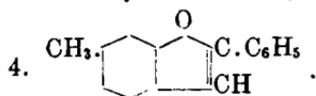
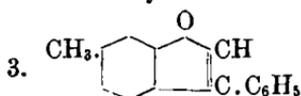
0.1910 g Sbst.: 0.5300 g CO₂, 0.0748 g H₂O. — 0.2110 g Sbst.: 10.1 ccm N (12°, 761 mm).

C₁₄H₉O₃N. Ber. C 75.35, H 4.0, N 5.84.

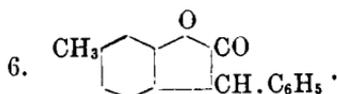
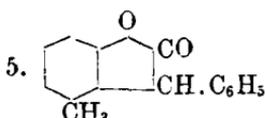
Gef. » 75.68, » 4.43, » 5.74.

1-Phenylcumaron, erhalten in einer Ausbeute von 36% beim Erhitzen von 5 g Oxydiphenyllessigsäurelacton mit 17.5 g Phosphortribromid während 18—20 Stunden auf 235° im Rohr, läßt sich ebenso wie das Isomere leicht

2-Phenyl- und 1-Phenyl-5-methyl-cumaron,



Die Konstitution des Ausgangsmaterials, des Phenyl-*m*-kresylessigsäurelactons, ist von den Entdeckern, Bistrzycki und Flatau¹⁾, offen gelassen worden. Es wurde daher zunächst besonderer Wert auf die Einheitlichkeit des Lactons gelegt, und als sich diese herausstellte, die Konstitution auf Grund folgender Überlegung ermittelt. Die Synthese aus Mandelsäure und *m*-Kresol läßt die Wahl zwischen den Formeln 5 und 6:



Führt man *m*-Kresol in den zugehörigen Salicylaldehyd über, dessen Konstitution bekannt ist ($\text{CH}_3:\text{OH}:\text{CHO} = 1:3:4$), so läßt sich aus diesem durch Kondensation mit Phenyl-chloressigsäure dasselbe 1-Phenyl-5-methylcumaron (4) gewinnen, das bei Phenylwanderung aus dem Lacton durch Umsetzung mit Phosphortribromid zu erwarten war. Da diese sich als identisch erwiesen, so muß dem Lacton die Formel 6 und nicht die isomere 5 zukommen.

Erhitzt man das Phenyl-*m*-kresylessigsäurelacton (15 g) im Rohr vorsichtig mit Phosphoroxchlorid (10 g) 15 Stunden lang auf 130°²⁾, so entsteht mit wechselnder Ausbeute (im günstigsten Falle 60%) das 1-Chlor-2-phenyl-5-methyl-cumaron.

Der Rohrinhalt ist dickflüssig und dunkelgrün. beim Öffnen ist starker Druck vorhanden. Man löst in Wasser, digeriert mit Natronlauge und destilliert den getrockneten Ätherauszug, wobei das Chlorid bei 10 mm Druck und 175° als bald erstarrender Körper übergeht, der aus verdünntem Alkohol in silberglänzenden Nadeln vom Schmp. 85.5° krystallisiert.

0.1590 g Sbst.: 0.0964 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{OCl}$. Ber. Cl 14.46. Gef. Cl 14.90.

bromieren. Das Bromid siedet bei 203° und 23 mm Druck, erstarrt alsbald und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 81°. Konzentrierte Schwefelsäure gibt nur schwache Rotfärbung, salpetrige Säure ist ohne Einwirkung.

0.1452 g Sbst.: 0.1010 g AgBr.

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{OBr}$. Ber. Br 29.3. Gef. Br 29.6.

¹⁾ B. 30, 130 [1897].

²⁾ Bei 120° ist meist keine Einwirkung zu beobachten, oberhalb 130° häufig völlige Verkohlung.

Reduziert man die Chlorverbindung (oder das Bromid, s. u.) mit Natrium und Alkohol (vergl. oben), so entsteht leicht und glatt das bei 45° schmelzende, in kleinen weißen Nadeln krystallisierende 2-Phenyl-5-methyl-cumaran. Sdp. 170° bei 14 mm Druck.

0.1328 g Sbst.: 0.4192 g CO₂, 0.0791 g H₂O.

C₁₅H₁₄O. Ber. C 85.71, H 6.66.

Gef. » 86.04, » 6.73.

Bei der Behandlung dieses Cumarans (2.5 g) in Eisessig (25 ccm) mit Brom (2 g in 10 ccm Eisessig) erhält man leicht das in derben, spießigen Nadeln krystallisierende 4(?)-Brom-2-phenyl-5-methyl-cumaran vom Schmp. 125°, aus dem durch Alkali kein Halogen mehr abspaltbar ist.

0.2361 g Sbst.: 0.1541 g AgBr.

C₁₅H₁₃OBr. Ber. Br 27.68. Gef. Br 27.87.

Erhitzt man das 2-Phenyl-5-methylcumaran (3 g) mit 7 g Ätzkali und 50 ccm Alkohol 18 Stunden im Autoklaven auf 200°, so findet völlige Aufspaltung des Furanringes statt, und es entsteht in einer Ausbeute von 80 % das Phenyl-*m*-kresyl-äthylen,



ein fast farbloses, nicht erstarrendes, alkalilösliches Öl, das im Gegensatz zu dem Cumaran sich mit konzentrierter Schwefelsäure intensiv rot färbt. Es läßt sich, wie analoge Verbindungen¹⁾, auch aus alkalischer Lösung ausäthern. Sdp. 205° bei 20 mm Druck.

0.1312 g Sbst.: 0.4100 g CO₂, 0.0812 g H₂O.

C₁₅H₁₄O. Ber. C 85.71, H 6.66.

Gef. » 85.23, » 6.90.

Die Darstellung^{*} des 2-Phenyl-5-methyl-cumarons aus dem Lacton der Phenyl-*m*-kresylessigsäure mittels Phosphortribromids oder Phosphorpentasulfids gestaltet sich gerade so wie oben für das Isomere angegeben. Die Ausbeute bei der Darstellung mit Tribromid beträgt 2.3 g aus 15 g Lacton, mit Pentasulfid ist sie kaum halb so groß. Die Verbindung bildet derbe Nadeln vom Schmp. 31° und von schwachem, süßlichem Geruch. Sdp. 168° bei 18 mm Druck. Die intensiv orangefarbene Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure verblaßt rasch beim Erwärmen.

0.1086 g Sbst.: 0.344 g CO₂, 0.0602 g H₂O.

C₁₅H₁₂O. Ber. C 86.54, H 5.76.

Gef. » 86.39, » 6.20.

¹⁾ Stoermer und Kippe, B. 36, 3998 [1903].

Beim Bromieren des Cumarons in Schwefelkohlenstofflösung im Sonnenlicht erhält man leicht das bei 95° schmelzende 1-Brom-2-phenyl-5-methyl-cumaron, das sich mit konzentrierter Schwefelsäure nur vorübergehend blaßrot färbt.

0.2230 g Sbst.: 0.1420 g AgBr.

$C_{15}H_{11}OBr$. Ber. Br 26.94. Gef. Br 27.1.

Durch Einwirkung von Salpetersäure und Nitrit in Eisessiglösung geht es leicht in das bei $119-120^{\circ}$ schmelzende 1-Nitro-2-phenyl-5-methyl-cumaron über, das in kleinen, gelben Krystallwarzen aus Alkohol krystallisiert.

0.1075 g Sbst.: 0.2822 g CO_2 , 0.0432 g H_2O . — 0.2087 g Sbst.: 9.7 ccn N (8° , 772 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N$. Ber. C 71.15, H 4.34, N 5.53.

Gef. » 71.59, » 4.59, » 5.80.

Die Umwandlung des Lactons in das 1-Phenyl-5-methyl-cumaron erfolgt hier ebenfalls nur schwierig und mit geringer Ausbeute. Die Gewinnung ist genau die gleiche wie bei dem obigen Isomeren, nur ist die Isolierung schwieriger, weil das bei der Wasserdampf-Destillation auskrystallisierende Produkt, das unscharf zwischen 100° und 102° schmilzt, ein Gemisch des hochschmelzenden Isomeren mit dem vom Schmp. 31° ist. Beim Auswaschen mit Alkohol und mehrmaligem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt bis auf 135.5° , wo er konstant blieb. Die erhaltenen kleinen, silberglänzenden Nadelchen gaben mit konzentrierter Schwefelsäure jetzt eine intensiv gelbe Färbung, die allmählich in Dunkelgrün übergang. Auch hier konnte die Identität mit dem durch Kondensation erhaltenen 1-Phenyl-5-methylcumaron leicht durch Vergleich und Mischprobe erwiesen werden. Aber auch die Ausbeute an diesem Produkt, gewonnen (wie oben) aus reinem *m*-Homosalicylaldehyd vom Schmp. 61° ¹⁾, Phenylchloroessigsäure und Alkali im Rohr bei $200-205^{\circ}$, läßt sehr zu wünschen übrig. Der Schmelzpunkt der Mischprobe lag genau bei 135° .

0.1190 g Sbst.: 0.3780 g CO_2 , 0.0659 g H_2O .

$C_{15}H_{12}O$. Ber. C 86.54, H 5.76.

Gef. » 86.69, » 6.10.

2-Anisyl-cumaron und 2-Anisyl-4-methyl-cumaron.

Zur Gewinnung des 2-Anisylcumarons bedurfte es des bisher nicht bekannten *o*-Oxyphenyl-anisyllessigsäurelactons, das in ähnlicher Weise wie die anderen Lactone aus Anisaldehyd-cyanhydrin, Phenol und 73-prozentiger Schwefelsäure gewonnen wurde.

¹⁾ Vergl. Fries und Klostermann, B. **39**, 872 Anm. 2 [1906].

10 g Cyanhydrin, mit 12 g Phenol innig gemischt, werden langsam in 50 g 73-prozentiger Schwefelsäure eingetragen. Die bald lebhaft einsetzende Reaktion ist nach ca. $\frac{1}{4}$ Stunde beendet, wonach der feste Rückstand mit Sodalösung digeriert wird. Das schwach gelb bis rot gefärbte Pulver wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bis die farblosen Nadeln bei 178° schmelzen.

0.2481 g Sbst.: 0.6800 g CO_2 , 0.1180 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 75.00, H 5.00.

Gef. $\gg 74.90$, $\gg 5.32$.

Leider gelang es nicht, bei der Einwirkung von Tribromid oder Pentasulfid das zugehörige Anisylcumaron zu erhalten; nur Spuren eines festen Körpers waren faßbar, die im Gegensatz zu dem Lacton sich mit konzentrierter Schwefelsäure intensiv rot färbten. Dagegen war es möglich, aus dem homologen *p*-Kresyl-anisyl-essigsäurelacton das betreffende Anisyl-methyl-cumaron¹⁾ darzustellen.

Die Darstellung des Lactons erfolgte wie oben aus 7 g Anisaldehydcyanhydrin, 10 g *p*-Kresol und 40 g 73-prozentiger Schwefelsäure. Es bildet schöne, weiße Blättchen vom Schmp. 135° . Ausbeute 60 %.

0.1680 g Sbst.: 0.4637 g CO_2 , 0.0885 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 75.59, H 5.51.

Gef. $\gg 75.27$, $\gg 5.86$.

Erhitzt man 10 g des Lactons mit 25 g Tribromid 12 Stunden auf 220° und behandelt das Reaktionsprodukt in alkalischer Lösung mit Wasserdampf, so geht das alsbald krystallinisch erstarrende 2-Anisyl-4-methyl-cumaron über, das aus verdünntem Alkohol in verfilzten Nadeln vom Schmp. 73.5° herauskommt und mit konzentrierter Schwefelsäure eine prachtvolle Eosinfärbung gibt. Ausbeute nur 4 %.

0.1622 g Sbst.: 0.4789 g CO_2 , 0.0890 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 80.67, H 5.88.

Gef. $\gg 80.51$, $\gg 6.04$.

Phosphorpentasulfid gibt noch erheblich schlechtere Ausbeute. Eine Wanderung des Anisylrestes in die 1-Stellung konnte hier, des geringen Beobachtungsmaterials wegen, nicht festgestellt werden. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol erhält man ein (nicht genauer untersuchtes) Öl, wohl das zugehörige Cumaran.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid und -tribromid auf halogenierte Lactone.

(Bearbeitet von K. Hildebrandt.)

Die für die Untersuchung notwendigen Lactone wurden nach der allgemeinen Methode aus *p*-Chlorphenol bzw. *p*-Bromphenol und Mandelsäure

¹⁾ Dargestellt von Karl Hildebrandt. Dissert., Rostock 1906, S. 43.

gewonnen. Ersteres (I) bildet schöne, weiße Nadeln vom Schmp. 125°, ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, sowie in heißem Alkohol und Eisessig, letzteres (II) stellt eben solche Nadelchen vom Schmp. 123° dar. Die Ausbeuten betragen in beiden Fällen ca. 60 % der Theorie.

I. 0.2153 g Sbst.: 0.5412 g CO₂, 0.0724 g H₂O. — 0.1890 g Sbst.: 0.1104 g AgCl.

C₁₄H₉O₂Cl. Ber. C 68.71, H 3.68, Cl 14.51.
Gef. » 68.55, » 3.71, » 14.44.

II. 0.2187 g Sbst.: 0.4652 g CO₂, 0.0648 g H₂O. — 0.2318 g Sbst.: 0.1514 g AgBr.

C₁₄H₉O₂Br. Ber. C 58.12, H 3.14, Br 27.66.
Gef. » 57.98, » 3.29, » 27.78.

Erhitzt man *o*-Oxy-*p*-chlordiphenyl-essigsäurelacton (15 g) mit Phosphoroxychlorid (9.5 g) im Rohr langsam auf 145° und erhält den Inhalt dann noch 9 Stunden auf dieser Temperatur, so bildet der Rohrinhalt eine bräunliche, dicke, mit Nadeln durchsetzte Flüssigkeit. Diese wird in Wasser gegossen, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, erhitzt und dann mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand, das 1-Chlor-2-phenyl-4'-chlor-cumaron, krystallisiert aus Alkohol in schönen, langen, silberglänzenden Nadeln vom Schmp. 122°. Ziemlich leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Ausbeute ca. 60 % der Theorie.

0.1297 g Sbst.: 0.3032 g CO₂, 0.0378 g H₂O. — 0.1302 g Sbst.: 0.1430 g AgCl.

C₁₄H₈OCl₂. Ber. C 63.87, H 3.04, Cl 26.96.
Gef. » 63.76, » 3.23, » 27.21.

Durch Behandeln mit Alkohol und Natrium entsteht lediglich das schon bekannte 2-Phenylcumaron vom Schmp. 39°.

Erhitzt man das Lacton (10 g) mit Phosphortribromid (25 g) am Steigrohr 12 Stunden im Ölbad auf 200°, so entsteht in einer Ausbeute von 30 % das 2-Phenyl-4'-chlor-cumaron vom Schmp. 34° (Isolierung wie oben). Es ist leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln und färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure leuchtend orange. Die gleiche Verbindung entsteht auch mit Phosphorpentasulfid in einer Ausbeute von 20 %.

0.1502 g Sbst.: 0.4041 g CO₂, 0.0558 g H₂O. — 0.2083 g Sbst.: 0.1350 g AgCl, 0.2973 g Sbst.: 0.1901 g AgCl.

C₁₄H₉OCl. Ber. C 73.52, H 3.94, Cl 15.53.
Gef. » 73.36, » 4.12, » 15.68, 15.79.

Zahlreiche Versuche, mit Hilfe von Tribromid im Rohr bei höherer Temperatur das 1-Phenyl-4'-chlor-cumaron zu gewinnen,

schlugen fehl; es wurde niemals ein höher schmelzendes Produkt beobachtet.

Die Darstellung des 1-Chlor-2-phenyl-4'-brom-cumaron s erfolgte genau, wie angegeben, aus dem bromierten Lacton. Der Körper bildet lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 119° aus verdünntem Alkohol. Ansbeute ca. 60 %.

0.2861 g Sbst.: 0,3089 g AgCl + AgBr = 0.1355 g AgCl, 0.1734 g AgBr.

$C_{14}H_8OClBr$. Ber. Cl 11.52, Br 26.01.

Gef. > 11.70, > 25.76.

Das mit Hilfe von Phosphortribromid oder -pentasulfid gewonnene 2-Phenyl-4'-brom-cumaron bildet, aus verdünntem Alkohol kristallisiert, lange, verfilzte Nadeln vom Schmp. 38° , die sich mit konzentrierter Schwefelsäure prachtvoll orangerot färben. Ausbeute ca. 20 % der Theorie.

0.2120 g Sbst.: 0.4775 g CO_2 , 0.0646 g H_2O . — 0.1625 g Sbst.: 0.1109 g AgBr.

$C_{14}H_8OBr$. Ber. C 61.54, H 3.29, Br 29.28.

Gef. > 61.41, > 3.34, > 29.04.

Auch hier war es nicht möglich, die durch Phenylwanderung entstehende 1-Phenylverbindung zu isolieren.

Rostock, im Juni 1911.

245. Arthur Rosenheim und A. Garfunkel: Zur Kenntnis der Kobaltinitrite.

(Eingeg. am 20. Juni 1911; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Gelegentlich einer eingehenden Untersuchung der komplexen Kobaltinitrite fanden A. Rosenheim und I. Koppel¹⁾ eine Reihe von Salzen, die weniger als sechs Nitritgruppen im komplexen Anion enthielten. Da in Bestätigung der Wernerschen Theorie alle bisher untersuchten Komplexverbindungen des dreiwertigen Kobalts sechs Gruppen um das Zentralatom »koordiniert« enthalten, so mußten in diesen Anionen Sauerstoffatome, Hydroxylgruppen oder Wassermoleküle die an der Zahl sechs fehlenden Nitritgruppen ersetzen. Die Untersuchung solcher hydroxylhaltigen komplexen Anionen, von denen bisher nur wenige bekannt sind²⁾, ist für die Kenntnis der Komplexverbindungen von wesentlichem Interesse.

¹⁾ Z. a. Ch. 17, 35 [1898].

²⁾ Vergl. Z. a. Ch. 65, 173 [1909].