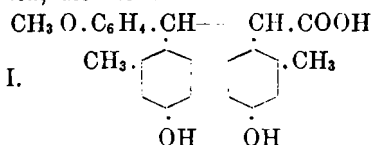


484. R. Stoermer und C. Friemel: Umsetzungen homologer Phenole mit Methyl-cumarsäure-dibromid. (II).

[Mittteilung aus dem Chem. Institut der Universität Rostock.]

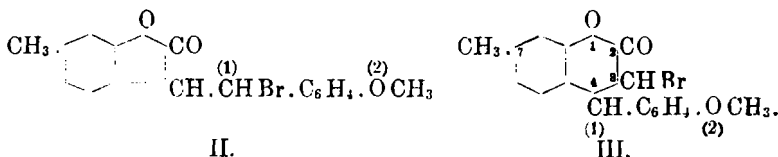
(Eingegangen am 6. November 1911.)

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> hatten wir nachgewiesen, daß die von Werner<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Phenol auf Methyl-cumarsäure-dibromid erhaltene und als Oxyphenyl-cumaran angesprochene Verbindung sich als 2-Methoxy-4'-oxy-stilben herausgestellt hatte, und daß sich homologe Alkyl-cumarsäure-dibromide dem Phenol gegenüber geradeso verhielten. In der weiteren Verfolgung der Reaktion zeigte sich nun, daß von den homologen Phenolen das bisher untersuchte *m*-Kresol sich völlig abweichend verhält. Während Phenol mit Methyl-cumarsäure-dibromid der Hauptsache nach zunächst Methyläther- $\alpha$ -oxyphenyl- $\beta$ -brom-hydrocumarsäure,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}) \cdot \text{COOH}$ , gibt, liefert *m*-Kresol keine Spur einer solchen Säure oder des zugehörigen Zersetzungsproduktes, des entsprechenden Stilben-Derivates, wohl aber die durch Kondensation einer solchen bromhaltigen Säure mit einem weiteren Molekül *m*-Kresol entstehende Methyläther-bis-(oxytolyl)-hydrocumarsäure, die, ihrem Verhalten nach, die Konstitution



besitzen muß, da sie einer Anhydridbildung nicht fähig ist. Aus Analogiegründen ist wohl ohne weiteres zu schließen, daß zuerst das zum Benzolkern  $\beta$ -ständige Bromatom und danach das  $\alpha$ -ständige ersetzt wurde. Trotz vorsichtigen Arbeitens ist es nicht gelungen, eine Säure mit nur einem Oxytolyl-Rest zu erhalten.

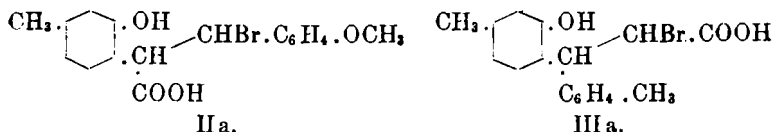
Eine zweite, aus dem Reaktionsgemisch isolierte Substanz war bromhaltig, lieferte mit Alkali eine halogenfreie Säure und wurde daher zuerst für die erwartete bromierte Hydro-cumarsäure gehalten. Es zeigte sich aber bald, daß wir es hier mit einem sodaunlöslichen bromierten Lacton zu tun hatten, für das zwei Konstitutionsformeln in Betracht kamen:



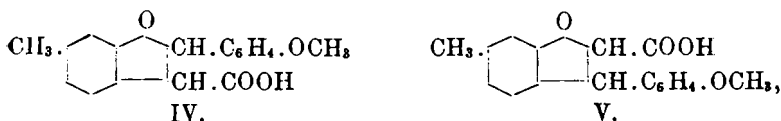
<sup>1)</sup> B. 44, 1839 [1911].

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

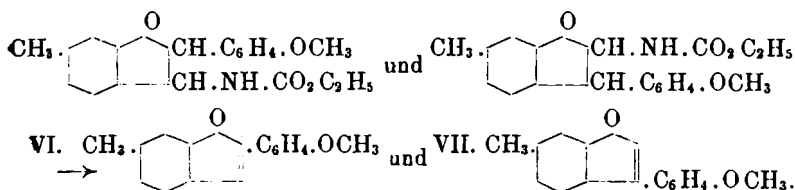
Es mußte also das eine der beiden Bromatome in der *ortho*-Stellung zum Hydroxyl eingegriffen haben. Da die durch Alkali daraus entstandene bromfreie Säure vollkommen gesättigt war und einen alkalilöslichen Ester lieferte, so mußte geschlossen werden, daß sie ringförmig gebaut war, und es konnten, unter Annahme der intermediär entstehenden Zwischenprodukte IIa und IIIa



nur folgende Formeln für sie angenommen werden:



also die zweierstellungs-isomere *o*-Anisyl-cumaran-carbonsäuren. Da aus der Säure (gerade wie aus der Hydro-cumarilsäure selbst) ohne tiefgreifende Zersetzung Kohlendioxyd direkt nicht abzuspalten war, so versuchten wir zu dem zugehörigen ungesättigten Cumaron zu kommen, indem wir sukzessive ein Molekül Wasserstoff und Kohlendioxyd entfernten. Nach der bekannten Reaktionsfolge von Curtius wurde über den Ester, Hydrazid und Azid hinweg das zugehörige Urethan bereitet, das dann nach Stoermer und König<sup>1)</sup> durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure das ungesättigte 1- oder 2-*o*-Anisyl-cumaron liefern mußte (VI oder VII):

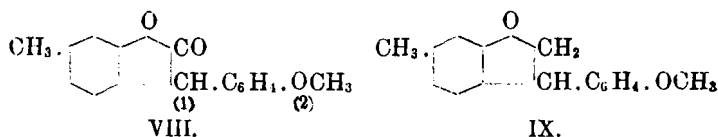


Die in guter Ausbeute erhaltene alkalionlösliche Substanz gab mit konzentrierter Schwefelsäure eine tief orangerote Färbung, nahm zwei Wasserstoffatome auf, widerstand aber der reduzierenden Aufspaltung mit Natrium und Alkohol völlig, was dem Verhalten der 2-Phenyl-cumaronen entspricht<sup>2)</sup>, die nur zu Phenyl-cumaranen redu-

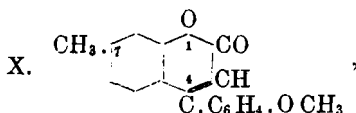
<sup>1)</sup> B. 39, 494 [1906].

<sup>2)</sup> Stoermer und Reuter, B. 36, 3981 ff. [1903]; Stoermer und Kippe, B. 36, 4005 [1903]; Stoermer und Decker, B. 44, 1857 [1911].

ziert, aber nicht, wie die 1-Phenyl-cumarone, zu Oxydiphenyl-äthanen aufgespalten werden. Das bei der Reduktion entstandene *o*-Anisyl-5-methyl-cumaron (IX) war im Gegensatz zu der ungesättigten Verbindung fest und kristallisiert, ein Befund, der in Übereinstimmung steht mit den Beobachtungen von Stoermer und Decker<sup>1)</sup>, wonach die 2-Aryl-cumarone höher schmelzen, als die nicht hydrierten Verbindungen. Dem Brom-lacton muß daher die Formel III entsprechen und nicht II; trotzdem haben wir, um die Konstitution ganz sicher zu stellen, die Verbindung VII synthetisiert, wobei sich eine völlige Übereinstimmung der synthetischen Substanz wie ihres Hydrierungsproduktes mit den aus dem Bromlacton gewonnenen Verbindungen leicht erweisen ließ. Die Synthese gelang auf dem durch die Arbeiten von Bistrzycki<sup>2)</sup>, sowie von Stoermer, Kippe und Decker (loc. cit.) vorgezeichneten Wege, indem *o*-Methoxy-mandelsäurenitril mit *m*-Kresol zum *o*-Anisyl-*m*-oxytolyl-essigsäurelacton (VIII) kondensiert und dies mittels Phosphorpentasulfid zum 2-Anisyl-5-methyl-cumaron (VII) reduziert wurde.



Eine dritte bei der Einwirkung von *m*-Kresol auf Methyl-cumarsäure-dibromid entstehende Verbindung erwies sich als ein bromfreies Lacton, das als das zu III gehörige Anisyl-tolucumarin,



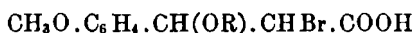
identifiziert werden konnte, da das bromhaltige Lacton (III) durch Behandeln mit Chinolin in dieselbe Substanz X überging.

Außer diesen in einer Menge von insgesamt ca. 58 % zu isomerisierenden Produkten waren in dem Reaktionsgemisch noch nicht kristallisierende Säuren, hochsiedende Phenole und Zersetzungsprodukte des Methyl-cumarsäure-dibromids vorhanden, aus denen Verbindungen einheitlichen Charakters oder kristallinischer Struktur bisher auf keine Weise abgeschieden werden konnten. Nach unserer Kenntnis der von

<sup>1)</sup> B. 44, 1857, 1861 [1911].

<sup>2)</sup> B. 44, 2596 [1911]. Ich bin Hrn. Prof. Bistrzycki, der mir vor dieser Publikation die Dissertation seines Schülers J. Paulus zugänglich machte, zu großem Danke verpflichtet. Stoermer.

uns sehr oft wiederholten Reaktion erscheint es zweifelhaft, ob darin Substanzen (oder deren Zersetzungsprodukte) enthalten sind, die der Formel



und somit dem Satze von Werner (loc. cit.) entsprechen, daß eine *ortho*-ständige Alkoxygruppe ein zu dem Benzolkern  $\alpha$ -ständiges Bromatom zur Umsetzung mit Phenolhydroxylen befähigt. Für die Reaktion zwischen Phenol und Methyl-cumarsäure dibromid mußte eine solche Möglichkeit ausgeschlossen werden, bei der mit *m*-Kresol entspricht das in der Hauptsache zu isolierende Bromlacton III immerhin einer gewissen Reaktionsfähigkeit des fraglichen Bromatoms, nur daß es mit dem zu der Hydroxylgruppe *ortho*-ständigen Wasserstoffatom reagiert, während bei der Bildung der Bis-oxytolyl-säure I offenbar das  $\beta$ -ständige Bromatom sich zuerst mit dem Kresol umsetzt.

#### Experimentelles.

##### 1. 3-Brom-4-*o*-anisyl-7-methyl-hydrocumarin<sup>1)</sup> (III).

Läßt man 20 g Methylcumarsäuredibromid mit 20 g *m*-Kresol innig gemischt ca. 10 Minuten auf siedendem Wasserbade sich umsetzen, so erhält man ein dickflüssiges Reaktionsgemisch, das zweckmäßig zur Trennung der verschiedenen Produkte folgendermaßen verarbeitet wird. Aus seiner Lösung in Eisessig krystallisiert lediglich das Bromlacton aus; verjagt man dann den Eisessig im Wasserdampfstrom und nimmt den Rückstand mit Benzol auf, so krystallisiert aus der Benzollösung zuerst die Dikresylsäure I, nach längerem Stehen das bromfreie Lacton X heraus, die sich leicht weiter reinigen lassen.

Man löst das Reaktionsprodukt in 50 ccm Eisessig, filtriert in eine Krystallisierschale und versetzt mit 25 ccm Wasser, worauf nach mehrstündigem Stehen eine reichliche Krystallabscheidung beginnt, die durch Zusatz von weiteren 5–10 ccm Wasser vervollständigt wird. Nach 24-stündigem Stehen saugt man das Bromlacton ab, bewahrt die essigsäure Flüssigkeit zur Weiterverarbeitung auf und zerstört etwa unverändertes Säuredibromid in der Krystallmasse durch kurzes Behandeln mit Sodalösung. Die auf Ton getrocknete Masse (Schmp. etwa 115°) krystallisiert man aus mäßig verdünntem Eisessig um und erhält so das Bromlacton in Form rechteckiger Täfelchen. Ausbeute etwa 6 g, durchschnittlich 28.4 % der Theorie.

Das Anisyl-methyl-bromhydrocumarin schmilzt in reinem Zustande bei 123°, ist in Alkohol, Benzol und Aceton in der Wärme reichlich löslich, in Ligroin und Petroläther wenig. Sodalösung greift es nicht an.

<sup>1)</sup> Bezifferung nach M. M. Richter.

0.2095 g Sbst.: 0.4519 g CO<sub>2</sub>, 0.0885 g H<sub>2</sub>O. — 0.4185 g Sbst.: 0.2280 g AgBr.

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. C 58.79, H 4.3, Br 23.06.  
Gef. » 58.83, » 4.7, » 23.18.

Löst man das Lacton (6 g) in überschüssiger, ca. 15-prozentiger Natronlauge unter Erhitzen auf dem siedenden Wasserbade (10 Minuten), so erhält man eine auf Zusatz von Wasser klar werdende, gelbe Lösung, aus der Salzsäure eine halogenfreie Säure als schmierige Masse ausfällt, die nach mehrstündigem Stehen fest wird, 2-*o*-Anisyl-5-methyl-cumaran-1-carbonsäure (V). Man trocknet sie auf Ton und krystallisiert sie aus Eisessig um, wobei rhombische Täfelchen vom Schmp. 199° erhalten werden (3 g). Die Säure löst sich in Alkohol, Aceton und Benzol in der Wärme mäßig und zeigt in ganz reinem Zustande schwach bläuliche Fluorescenz. Sie bildet auffallenderweise ein gelbes, in Wasser schwer lösliches Natriumsalz, das aus verdünnter Lösung durch konzentrierte Lauge ausgefällt wird.

0.1529 g Sbst.: 0.4033 g CO<sub>2</sub>, 0.0803 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. » 71.94, » 5.87.

Durch Erhitzen für sich oder mit Natronkalk spaltet sie keine Kohlensäure ab oder nur unter Zersetzung; versucht man die Abspaltung durch Erhitzen mit Piperidin im Ölbad auf 230—240°<sup>1)</sup>, so entsteht nur das Piperidid der Säure, das bei 148—149° schmilzt und aus verdünntem Alkohol in farblosen, dünnen Säulen krystallisiert. Bei der Verseifung gibt es die Säure zurück.

0.1080 g Sbst.: 0.2962 g CO<sub>2</sub>, 0.0726 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 75.2, H 7.1.  
Gef. » 74.8, » 7.5.

Diese Cumaran-carbonsäure ist gegen Permanganat völlig beständig, ebene beim Behandeln mit Natriumamalgam. Sie liefert mit Methylalkohol und Salzsäure einen in Alkali völlig unlöslichen Ester, der, zunächst ölig ausfallend, nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol sechseckige Tafeln vom Schmp. 75° bildet.

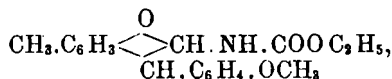
Das Hydrazid der Säure bildet farblose, kleine Krystalle vom Schmp. 110°. Man erhält es, wenn man 4 g des Esters in wenig absolutem Alkohol löst und mit 6 g 50-prozentigem Hydrazinhydrat 5 Stunden lang auf dem Drahtnetz rückfließend kocht. Nach dem Erkalten fällt es auf Zusatz von Wasser aus und läßt sich aus verdünntem Alkohol oder einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisieren. Ausbeute 3.5 g. In Alkohol, Benzol, Eisessig leicht löslich.

<sup>1)</sup> Pfeiffer und Sergiewskaja, B. 44, 1109 [1911].

Größere Schwierigkeiten bereitete zunächst unerwartet die Gewinnung des Azids der Säure. Verfäht man nach der gewöhnlichen Vorschrift von Curtius<sup>1)</sup>, so erhält man lediglich eine hochschmelzende Verbindung (jedenfalls das Disäurehydrazid, Schmp. 230°), die nicht die Eigenschaften des erwarteten Körpers zeigt. Es liegen hier offenbar dieselben Verhältnisse vor, wie bei der Gewinnung des Hydrazids der Hydrocumarilsäure<sup>2)</sup>. Die Schwierigkeiten sind jedenfalls darauf zurückzuführen, daß bei der Schwerlöslichkeit des Hydrazids in verdünnter Essigsäure die salpetrige Säure nicht genügend Zeit zur Einwirkung hat. Verwendet man daher einen größeren Überschuß an Nitrit und läßt dies in der Eisessiglösung viel länger als sonst üblich einwirken, so gelangt man glatt zum Ziele, ohne Gefahr zu laufen, daß eine weitergehende Veränderung eintritt.

Man löst je 2 g Hydrazid in 100 g Eisessig, versetzt mit 10 g Wasser und kühlt auf 0–3° ab; sodann gießt man unter Umrühren eine gleichfalls abgekühlte Lösung von 2 g Natriumnitrit (4 Mol.) in 15 g Wasser auf einmal zu und läßt 10 Minuten einwirken. Darauf versetzt man die Flüssigkeit mit soviel Wasser, daß eine bleibende Trübung entsteht; das zuerst ölig sich abscheidende Azid erstarrt dann bald zu kleinen Nadeln. Beginnt die Krystallisation, so fügt man weiter Wasser hinzu, wonach sich bald das gesamte Azid am Boden des Gefäßes krystallinisch ansammelt. Man saugt dann ab, trocknet kurz auf Ton und verarbeitet das Produkt (2 g) ohne Reinigung weiter. Das Azid verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech und entwickelt dabei Dämpfe, deren Geruch deutlich an Phenylisocyanat erinnert.

Kocht man das Azid (2 g) in absolutem Alkohol bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung, so erstarrt nach dem Abdestillieren des Alkohols der ölige Rückstand bald strahlig-krystallinisch. Das erhaltene Urethan (2 g), das 2-*o*-Anisyl-5-methyl-1-urethyl-cumaran,



bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, farblose, sehr dünne Blättchen vom Schmp. 143–144°, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff, weniger in Ligroin und Petroläther.

0.1253 g Sbst.: 4.75 ccm N (20°, 769 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. N 4.3. Gef. N 4.46.

Zur Umwandlung des Urethyl-cumarans in das 2-*o*-Anisyl-5-methyl-cumaron (VII) löst man ersteres (8 g) in wenig Alkohol in der Wärme, versetzt die Lösung mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 50, 285 [1894].

<sup>2)</sup> Stoermer und König, B. 39, 494 [1906].

und erhitzt sie etwa 10 Minuten unter beständigem Schütteln auf dem Drahtnetz am Rückflußkühler. Das nach Wasserzusatz völlig ausgeschiedene alkaliumlösliche Öl wird durch Äther entzogen und schließlich im Vakuum destilliert, wo es bei 25 mm Druck bei 220—223° farblos übergeht, beim Abkühlen in Kältemischung aber nicht erstarrt (Ausbeute 5 g).

0.3476 g Sbst.: 1.0261 g CO<sub>2</sub>, 0.1874 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 80.7, H 5.9.

Gef. » 80.5, » 6.03.

Beim Zusammenbringen mit konzentrierter Schwefelsäure tritt die intensiv orangerote Färbung auf, die den 2-Phenylcumaronen eigen ist; beim Erhitzen mit etwas mehr Schwefelsäure färbt sich die Flüssigkeit bedeutend dunkler und wird allmählich blaugrün, bei längerem Stehen fast rein blau. Die Erscheinungen sind ganz ähnliche wie bei dem von Stoermer und Hildebrandt<sup>1)</sup> schon beschriebenen 2-*p*-Anisyl-4-methyl-cumaron. Auch gegen Permanganat sind beide Körper in Acetonlösung gleich unbeständig.

Die ungesättigte Natur der Substanz zeigt sich leicht beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Natrium (4-fache Menge), wobei das beim Verdunsten ihrer Lösungen bald krystallinisch erstarrende 2-*o*-Anisyl-5-methyl-cumaran entsteht. Es bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, schwach blau fluoreszierende, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 96—97°, die in ganz reinem Zustande sich mit konzentrierter Schwefelsäure fast gar nicht mehr färben. Die bei der Darstellung erhaltene alkalische Flüssigkeit bleibt beim Ansäuern völlig klar, es hat also keine Ringsprengung stattgefunden, also in jeder Beziehung eine völlige Analogie mit 2-Phenyl-cumaron und 2-Phenyl-cumaran.

#### Synthese des 2-*o*-Anisyl-5-methyl-cumarons.

40 g *o*-Methoxy-mandelsäurenitril<sup>2)</sup> werden mit 40 g *m*-Kresol und 150 ccm 73-prozentiger Schwefelsäure im verschlossenen Kolben 10 Stunden unter häufigem Umschütteln im siedenden Wasserbade erhitzt. Man versetzt danach mit viel Wasser, entfernt die Schwefelsäure, schüttelt die Masse dreimal mit je 500 ccm heißem

<sup>1)</sup> B. 44, 1863 [1911].

<sup>2)</sup> Darstellung nach Kostanecki und Lampe, B. 42, 828 [1909]. Nach freundlicher Mitteilung des Hrn. Bistrzycki sollte sich das *o*-Methoxymandelsäurenitril mit *m*-Kresol nur sehr schlecht umsetzen (vgl. B. 44, 2615 [1911]), wir fanden indessen, daß unter den obigen Bedingungen das gesuchte Lacton sich leicht in genügender Menge bildet.

Wasser durch und befreit das Produkt durch häufiges Kneten unter fließendem Wasser möglichst vom überschüssigen Kresol. Sodann löst man die pflasterähnliche Masse in 150 ccm Eisessig, versetzt mit wenig Wasser bis zur Trübung und überläßt die Lösung der Krystallisation, die nach 24 Stunden der Hauptsache nach vor sich gegangen ist. Das ausgeschiedene Lacton, das völlig stickstofffrei ist, also kein Säureamid oder -nitril enthält, wird zur Entfernung etwaiger Oxysäure mit Sodalösung auf dem Wasserbade erwärmt und dann nach dem Absaugen aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert, wonach es farblose, glitzernde Krystalle vom Schmp. 116—119° bildet. Ausbeute ca. 8 g. Trotz wiederholten Umkrystallisierens war ein schärferer Schmelzpunkt nicht zu erzielen.

0.1013 g Subst.: 0.2762 g CO<sub>2</sub>, 0.0454 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 74.40, H 5.80. (Analyse des Hrn. Stockmann.)  
Gef. » 74.36, » 5.01.

6 g dieses Lactons wurden nach Stoermer und Decker<sup>1)</sup> trocken mit 14.4 g Phosphorpentasulfid im Mörser innig verrieben und am Steigrohr im Rundkolben 15 Minuten im Ölbade auf 200—210° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit 200 ccm Wasser aufgenommen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und im Dampfstrom 4 Stunden lang destilliert, wobei neben einem gelben Öl ziemlich viel Schwefel mit überging. Das in Äther aufgenommene Öl ließ beim Verdampfen des Lösungsmittels etwas Schwefel auskrystallisieren und zeigte einen üblen Geruch, der beim Erhitzen auf dem Wasserbade sich mehr und mehr verlor. Vom Schwefel konnte es durch wiederholtes Aufnehmen mit Äther befreit werden. Dies rohe Produkt (0.5 g) zeigte beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure genau dieselben wechselnden Farberscheinungen wie eine Kontrollprobe mit dem reinen Anisyl-methyl-cumaron. Da der Siedepunkt wegen der geringen Menge nicht bestimmt werden konnte, wurde die gesamte Menge in absolutem Alkohol mit 1.5 g Natrium (wie oben) reduziert. Der nach Verdünnen mit Wasser gewonnene Ätherauszug wurde verdunstet und der Rückstand mit dem Cumaran vom Schmp. 96° geimpft: sofort begann die Krystallisation, und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielten wir farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 96—97°, die, mit dem obigen Körper gemischt, keine Depression gaben.

Damit ist die Konstitution des Bromlactons und des daraus gewonnenen Anisyl-methyl-cumarons einwandfrei bewiesen.

<sup>1)</sup> B. 44, 1857 [1911].



2.  $\alpha, \beta$ -Bis-(oxytolyl)-*o*-methoxy-hydrozimtsäure (I).

Die bei der Gewinnung des Bromlactons abfallende essigsäure Flüssigkeit wurde zur Entfernung der Essigsäure und des *m*-Kresols mehrere Stunden mit Wasserdämpfen behandelt, der Rückstand, nach dem Erkalten eine gelbe spröde Masse, wurde im Mörser zerrieben, auf Ton getrocknet und dann in 50 ccm Benzol auf dem Wasserbad gelöst. Nach dem Erkalten<sup>1)</sup> hinterblieb eine krystalline Säure vom Schmp. 265°, die, aus verdünntem Aceton umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 274° bildete, leicht löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig, so gut wie unlöslich in Benzol. Ausbeute ca. 13.7% der Theorie, aus 20 g Dibromid meist 2.5 g.

0.1118 g Sbst.: 0.3006 g CO<sub>2</sub>, 0.2996 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 73.5, H 6.1.

Gef. » 73.3, » 6.3.

0.278 g Sbst., in 8.022 g Aceton gelöst, gab eine Siedepunktserhöhung von 0.155°.

Mol.-Gew. Ber. 392. Gef. 371.

Die Säure löst sich ohne Veränderung in konzentrierter Schwefelsäure, scheint einer Anhydridbildung also nicht fähig zu sein. Verestert man sie in der üblichen Weise mit Methylalkohol und Salzsäure, so erhält man den leicht krystallisierenden Methylester, der aus Alkohol kleine Säulen vom Schmp. 225° bildet, leicht löslich ist in Eisessig, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol und Ligroin. Er löst sich ferner glatt in Alkalilauge und wird daraus durch Kohlendioxyd unverändert wieder gefällt. Die Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen ließ sich leicht durch die Analyse des *p*-Nitrobenzoyl-Derivats feststellen.

Dies Bis-*p*-nitrobenzoat wurde erhalten, indem wir 2 g des Esters in 5 g 10-prozentiger Natronlauge lösten und die Lösung mit 1.9 g gepulvertem *p*-Nitrobenzoylchlorid versetzten, das Gemisch eine halbe Stunde unter öfterem Schütteln auf dem Wasserbade erwärmten und den alkalionlöslichen Rückstand aus Eisessig umkrystallisierten. Man erhielt hellgelbe, rhombische Tafeln vom Schmp. 216°, in Alkohol sehr schwer löslich.

0.3150 g Sbst.: 11.7 ccm N (21°, 772 mm).

C<sub>39</sub>H<sub>32</sub>O<sub>11</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 3.97. Gef. N 4.3.

0.867 g Sbst., in 25.18 g Aceton gelöst, gaben eine Siedepunktserhöhung von 0.080°.

Mol.-Gew. Ber. 704. Gef. 718.

Aus alledem ließ sich folgern, daß der Säure die angegebene Konstitution (I) zukommt.

<sup>1)</sup> Verarbeitung der restlichen Benzollösung siehe unter 3.

3. 4-*o*-Anisyl-7-methyl-cumarin (X)<sup>1)</sup>.

Aus der Benzollösung, die nach dem Absaugen der vorgenannten Säure hinterblieb, krystallisierte bei längerem Stehen (nach 8—14 Tagen) eine Substanz, die bei etwa 210° schmolz. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wurde sie in rhombischen Säulen vom Schmp. 220° erhalten. Beim Kochen mit Sodalösung löste sie sich spurenweise auf, in der Kälte gar nicht; leicht löslich war sie in heißer 10-prozentiger Lauge, wurde aber durch Kohlensäure daraus nicht wieder gefällt. Erst nach 24-stündigem Stehen fiel die Verbindung unverändert und vollständig wieder aus. Schied man sie sogleich durch Salzsäure wieder ab, so war sie teilweise sodalöslich, büßte diese Eigenschaft nach mehrtägigem Liegen aber wieder völlig ein; auch gab sie dann beim Erhitzen Wasser ab und schmolz schließlich wieder bei 220°. Ihren Eigenschaften nach konnte sie somit das zu dem Bromhydrocumarin gehörige Cumarin darstellen, was die Analyse bestätigte. Ausbeute aus 20 g Dibromid: 1.3 g, durchschnittlich etwa 14% der Theorie. Zuweilen waren kleine Mengen dieses Lactons schon dem Bromlacton beigemischt, eine Trennung konnte dann bewirkt werden, indem man das Gemisch in Alkalilauge löste, mit Säure fällte und das gefällte Produkt nach längerem Liegen mit Soda behandelte, wobei sich nur die entstandene Cumaran-carbonsäure wieder löste.

0.1697 g Sbst.: 0.4782 g CO<sub>2</sub>, 0.0848 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.7, H 5.2.

Gef. » 76.85, » 5.59.

Der Konstitutionsbeweis konnte geführt werden durch Überführung des Bromlactons in die genannte Verbindung durch Behandeln mit Chinolin.

Eine kleine Menge des gebromten Hydrocumarins wurde mit der 10-fachen Menge reinen Chinolins 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, die Lösung danach mit Essigsäure angesäuert und mit Wasser versetzt, wobei stark gefärbte Öltropfen sich ausschieden, die sich an die Gefäßwandungen festsetzten. Sie wurden in wenig heißem Eisessig gelöst und schieden sich dann nach längerem Stehen in derben, noch gefärbten Krystallen wieder ab. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig schmolzen die nun reinweißen Krystalle bei 220—221° und gaben mit dem halogenfreien Lacton gemischt keine Depression.

Das Anisyl-methyl-cumarin löst sich sehr schwer in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwer in Äther und Benzol, mäßig schwer in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, leicht in heißem Eisessig.

<sup>1)</sup> Bezifferung nach M. M. Richter.

Der Rest des Kondensationsproduktes, der nach der Entfernung des eben beschriebenen Lactons in der benzolischen Lösung hinterbleibt, bildet nach dem Abdestillieren des Benzols eine zähe, glasige, braune Masse. Nach monatelangem Stehen scheidet sich daraus noch eine gewisse Quantität des zuletzt genannten Cumarins ab, besonders wenn die Substanz mit etwas Äther gemischt stehen bleibt. Die Ausbeute an diesem Körper steigt so auf ca. 14%. Zieht man das Gemisch mit Sodalösung in der Hitze aus, so kann man daraus ein bisher auf keine Weise krystallinisch zu erhaltendes Säuregemisch gewinnen, das beim Erhitzen sehr leicht Kohlendioxyd abgibt und ein Cumaron-ähnlich riechendes Destillat liefert, das bisher noch nicht näher untersucht ist. Der vom Sodauszug hinterbleibende zähe Rückstand enthält ein Gemisch hochsiedender Phenole.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Rostock, im November 1911.

#### 435. A. O. Vournasos: Über Bismutide und intermetallische Verbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Athen.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1911.)

Es sind bereits zahlreiche Untersuchungen unternommen worden, um die Reihen derjenigen Verbindungen zu vervollständigen, die aus Metallen und Elementen mit vorwiegend elektronegativem Charakter, wie Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Silicium, Bor, Arsen und Antimon, bestehen. Diese Körper reagieren auf Metalle auf direktem Wege nur schwierig oder gar nicht. Die möglichen Verbindungen sind aber sowohl von theoretischen wie praktischen Gesichtspunkten aus sehr wichtig. Derartige Substanzen sind die bis heute bekannten Hydrure, Nitride, Carbide, Silicide und Boride der Metalle.

Das Studium der Metall-Arsenide und Antimonide ist neueren Datums und weist noch Lücken auf. Diese beiden Elemente mit wechselndem Charakter bilden mit Metallen teils wohldefinierte Verbindungen, die in reiner Form isoliert werden können, teils Legierungen komplexer Konstitution, die sich nicht in einheitliche Substanzen zerlegen lassen. Zur letzteren Klasse gehören z. B. die Reaktionsprodukte, die durch direkte Einwirkung von Arsen auf einige Metalle entstehen und auch die in der Natur vorkommenden Arsenide in der Mehrzahl. Die Arsenide der Alkalimetalle und des Berylliums, wie Aluminiums liefern bei der Zersetzung mit Wasser Arsenwasser-