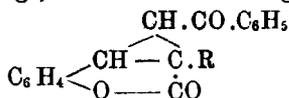


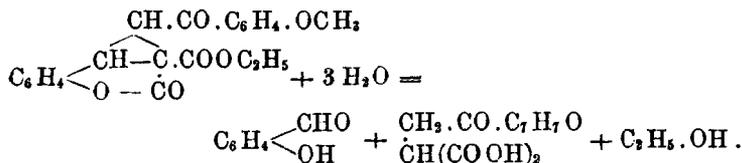
96. Oskar Widman: Über eine neue Gruppe von Cyclopropan-Derivaten. II.: Die Einwirkung einiger Analoga der Phenacylhalogenide auf 3-Acidyl-cumarine.

(Eingegangen am 28. Februar 1918.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ habe ich Verbindungen von dem Typus:



beschrieben. Sie wurden durch Eintröpfeln einer Natriumalkoholatlösung (1 Mol.) in ein eisgekühltes, äquimolekulares Gemisch von einem Phenacylhalogenid und einem 3-Acidyl-cumarin dargestellt. Um die Tragweite der neuen Reaktion zu prüfen, habe ich zunächst das Phenacylhalogenid gegen *p*- und *o*-Chloracetyl-anisol, *m*-Bromacetyl-nitro-benzol und 1-Chloracetyl-naphthalin ausgetauscht. Die Ergebnisse sind in allen Fällen mit den früher beschriebenen analog ausgefallen. Auch hier hat übrigens die angegebene Konstitution der fraglichen Verbindungen eine neue Bestätigung erhalten. Bei der Hydrolyse des 3,4-Anisacyliden-cumarin-3-carbonsäureesters entsteht nämlich die Anisacyl-malonsäure, woraus hervorgeht, daß sich bei der ersten Reaktion die Anisacylidengruppe: $\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}$: mit dem 3-Kohlenstoffatom des Cumarinrings verbunden hat:



3-Acetyl-3,4-anisacyliden-cumarin.

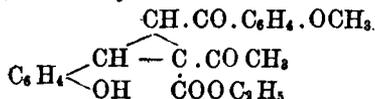
Analog wie das entsprechende Phenacylidenderivat ist diese Verbindung aus *p*-Chloracetyl-anisol, 3-Acetyl-cumarin und Natriumalkoholat darzustellen. Sie ist in Alkohol sehr schwer, in kochendem Eisessig oder Benzol leicht löslich und krystallisiert in langen, feinen Nadeln, die bei 163° schmelzen. Gibt keine Eisenchlorid-Reaktion und reduziert nicht Kaliumpermanganat in Acetonlösung.

0.1785 g Sbst.: 0.4684 g CO₂, 0.0776 g H₂O. — 0.1692 g Sbst.: 0.4426 g CO₂, 0.0709 g H₂O. — 4.519 mg Sbst. (nach Pregl): 11.84 mg CO₂, 1.98 mg H₂O.

¹⁾ B. 51, 533 [1918].

$C_{20}H_{16}O_5$ (336.12). Ber. C 71.40, H 4.80.
Gef. » 71.57, 71.34, 71.46, » 4.86, 4.69, 4.90.

α -Acetyl- α, β -anisacyliden-cumarinsäure-äthylester



Die bei der Darstellung der eben beschriebenen Verbindung erhaltene, alkoholische Mutterlauge setzt beim Abdampfen des Lösungsmittels ein zähes Öl ab. Wird dieses in Benzol gelöst, so krystallisieren nach Zusatz von ein wenig Petroleumäther in beträchtlicher Menge lange, vierseitige, platte, in den Enden zugespitzte Prismen aus, die 1 Mol. Krystall-Benzol enthalten. Beim Erhitzen im Rohr schmilzt die Substanz bei etwa 70°, erstarrt wieder und schmilzt dann unscharf bei 90—116°. Das Benzol entweicht zum Teil schon im Exsiccator, vollständig bei mehrstündigem Erwärmen auf 75°. Die benzolfreie Verbindung schmilzt langsam bei 119—120°. Gibt keine Eisenchlorid-Reaktion.

0.2714 g ausgepreßte Subst.: Gewichtsverlust bei 75—78°: 0.0457 g.

$C_{22}H_{22}O_6 + C_6H_6$ (460.22). Ber. C_6H_6 16.96. Gef. C_6H_6 16.84.

3.523 mg Subst. (bei 75—78° getrocknet): 8.93 mg CO_2 , 6.27 mg H_2O .

$C_{22}H_{22}O_6$ (382.17). Ber. C 69.08, H 5.80.

Gef. » 69.13, » 6.27.

Beim Kochen mit Essigsäure anhydrid entsteht ein hartes Öl, das bisher nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Wahrscheinlich stellt es in Analogie mit der Phenacylidenverbindung ein Acetylderivat dar.

3-Benzoyl-3.4-anisacyliden-cumarin.

3-Benzoyl-cumarin¹⁾ (7 g) und *p*-Chloracetyl-anisol (5.2 g) wurden in Alkohol in der gewöhnlichen Weise mit Natriumalkoholat (0.65 g Na) versetzt. Das abfiltrierte Produkt wurde nach Waschen mit Wasser mehrmals mit Alkohol ausgekocht und aus Eisessig umkrystallisiert. Lange, schief abgeschnittene Prismen. In Alkohol und kaltem Benzol schwer löslich. Schmp. 190°.

4.559 mg Subst.: 12.65 mg CO_2 , 1.93 mg H_2O .

$C_{25}H_{18}O_5$ (398.13). Ber. C 75.35, H 4.56.

Gef. » 75.67, » 4.73.

3.4-Anisacyliden-cumarin-3-carbonsäure-äthylester.

In der gewöhnlichen Weise dargestellt, krystallisiert die Verbindung aus Alkohol in prismatischen Krystallen. Schmp. 165—166 Reduziert nicht Kaliumpermanganat.

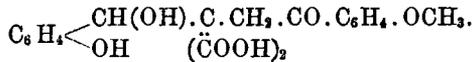
¹⁾ Knoevenagel, B. 37, 4497 [1904]; Widman, B. 51, 537 [1918].

4.551 mg Sbst.: 11.53 mg CO₂, 1.88 mg H₂O.

C₂₁H₁₈O₆ (366.14). Ber. C 68.83, H 4.95.

Gef. » 69.08, » 4.62.

β-*o*-Oxyphenyl-*β*-oxy-*α*-anisacyl-äthan-*α*, *α*-dicarbonsäure,



Der eben beschriebene Ester wurde mit 4-proz. Natronlauge unter schwachem Erwärmen geschüttelt. Allmählich löste sich alles mit gelber Farbe. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel ein bald erstarrendes Öl aus. Nach mehreren Umkrystallisationen aus Essigsäure schmolz die Verbindung unter Gasentwicklung und Gelbfärbung konstant bei 119—120°. Weiße, kurze Prismen, in warmem Wasser oder Essigsäure leicht löslich. Die wäßrige Lösung wird von Eisenchlorid braunschwarz gefärbt.

5.044 mg Sbst.: 11.27 mg CO₂, 2.13 mg H₂O.

C₁₉H₁₈O₈ (374.14). Ber. C 60.94, H 4.85.

Gef. » 60.97, » 4.73.

Anisacyl-malonsäure.

Aus dem Filtrat von der eben beschriebenen Säure krystallisierte nach einigen Tagen eine Substanz in sternförmig gruppierten Nadeln aus. Nach Umkrystallisationen aus Wasser schmolz sie unter starker Gasentwicklung bei 162°. Die wäßrige Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

4.775 mg Sbst.: 9.96 mg CO₂, 1.90 mg H₂O.

C₁₂H₁₂O₆ (252.09). Ber. C 57.12, H 4.80.

Gef. » 56.86, » 4.45.

Darstellung aus *p*-Chloracetyl-anisol und Malonsäure äthylester: 0.375 g Natrium wurden in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung unter Eiskühlung mit 2.6 g Malonsäureester in kleinen Portionen versetzt. Dann wurden 3 g *p*-Chloracetyl-anisol unter Schütteln zugesetzt. Ein gelbliches schweres Öl wurde nach Ätherextraktion mit etwas mehr als der berechneten Menge 6-proz. Kalilauge zwei Tage wiederholt geschüttelt. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure entstand ein bald erstarrendes Öl, das aus Eisessig und dann aus Wasser umkrystallisiert wurde. Kurze, sternförmig gruppierte Nadeln. Schmp. 162° unter Gasentwicklung.

4.130 mg Sbst.: 8.62 mg CO₂, 1.76 mg H₂O.

C₁₂H₁₂O₆. Ber. C 57.12, H 4.80.

Gef. » 56.92, » 4.77.

α, β -Anisacyliden-[salicyliden-malonsäure-äthylester],



Aus der bei der Darstellung des 3.4-Anisacyliden-cumarin-3-carbonsäureesters (siehe oben) erhaltenen, alkoholischen Mutterlauge schied sich nach Verdunsten des Alkohols eine schmierige Masse ab, die nach einigen Tagen zum Teil erstarrte. Durch Waschen mit kaltem Benzol konnte eine rein weiße Substanz isoliert werden, die aus etwas verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Harte, farblose, glänzende Krystalle. Schmp. 99—100°. Reduziert nicht Kaliumpermanganat und wird nicht von Eisenchlorid gefärbt.

3.751 mg Sbst.: 9.18 mg CO₂, 1.91 mg H₂O.

C₂₃H₂₄O₇ (412.19). Ber. C 66.96, H 5.87.

Gef. > 66.75, > 5.70.

3-Acetyl-3.4-*o*-methoxyphenacyliden-cumarin.

Bei der Darstellung des für die oben beschriebenen Versuche erforderlichen *p*-Chloracetyl-anisols nach Tutin¹⁾ wurde auch eine kleinere Menge *o*-Verbindung erhalten. Sie wurde durch mechanisches Auslesen aus dem krystallisierten Mutterlaugen-Inhalt von dem Isomeren getrennt.

Bei ihrer Kondensation mit 3-Acetyl-cumarin auf die gewöhnliche Weise wurde ein Produkt erhalten, das aus Alkohol in schief abgeschnittenen Prismen krystallisierte. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroin. Schmp. 144—145°. Reduziert nicht Kaliumpermanganat.

4.338 mg Sbst.: 11.385 mg CO₂, 1.86 mg H₂O.

C₂₀H₁₆O₅ (336.13). Ber. C 71.40, H 4.80.

Gef. > 71.58, > 4.81.

• 3.4-*m*-Nitrophenacyliden-cumarin-3-carbonsäure-äthylester.

Aus *m*-Nitro-phenacylbromid und Cumarin-3-carbonsäure-äthylester dargestellt, stellt die Verbindung nach Umkrystallisation aus Eisessig schief abgeschnittene, bei 162—163° schmelzende Prismen dar. Entfärbt nicht Kaliumpermanganat.

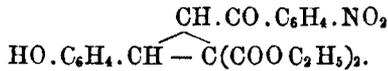
4.768 mg Sbst.: 11.09 mg CO₂, 1.76 mg H₂O. — 5.114 mg Sbst.: 0.171 ccm N (17.6°, 762 mm).

C₂₀H₁₅NO₇ (381.13). Ber. C 62.97, H 3.96, N 3.68.

Gef. > 63.43, > 4.13, > 3.87.

¹⁾ Soc. 97, 2503 [1910].

α, β -*m*-Nitrophenacyliden-[salicyliden-malonsäure-
äthylester],



Die bei der Darstellung der eben beschriebenen Verbindung erhaltene Mutterlauge setzt beim Verjagen des Alkohols eine zähe, schmierigē Masse ab. Nach Waschen mit Wasser konnte durch vorsichtiges Digerieren mit kaltem Alkohol eine farblose, feste Substanz isoliert werden. Große, harte Krystalle aus Alkohol. Schmp. 132—133°.

4.332 mg Sbst.: 9.87 mg CO₂, 1.99 mg H₂O. — 3.984 mg Sbst.: 0.120 ccm N (17.4°, 762 mm).

C₂₂H₂₁NO₃ (427.18). Ber. C 61.80, H 4.95, N 3.28.
Gef. » 62.12, » 5.14, » 3.49.

3-Acetyl-3.4-naphthacyliden-cumarin.

6.5 g 1-Chloracetyl-naphthalin (Sdp. 204—205° bei 18 mm) dargestellt aus Chlor-acetylchlorid und Naphthalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung, und 6 g 3-Acetylcumarin wurden in Alkohol auf die gewöhnliche Weise mit Natriumalkoholat (0.734 g Na) versetzt. Das Produkt wurde dann aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 4.2 g. Harte, prismatische Krystalle. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, leichter in Eisessig. Schmilzt sehr langsam bei 133—134°. Reduziert nicht Kaliumpermanganat.

4.397 mg Sbst.: 12.44 mg CO₂, 1.92 mg H₂O.

C₂₃H₁₆O₄ (358.13). Ber. C 77.50, H 4.53.
Gef. » 77.16, » 4.89.

Meinem Privatassistenten, Hrn. R. Lychon, sage ich für seine wertvolle Hilfe meinen besten Dank.

Upsala, Universitätslaboratorium.