

H₂O, also bei demselben Wassergehalt, den die α_1' -Zinnsäure zwischen 159° und 200° aufweist. Dann sinkt der Wassergehalt rasch auf 5.9% H₂O bei 195° und 4.8% H₂O bei 205°.

Das über P₂O₅ getrocknete b₂-Präparat zeigt bei 120° noch denselben Wassergehalt von 8.4% wie bei Zimmertemperatur (Kurve IV).

Aus der Figur ist zu ersehen, daß die anfangs luft-trocknen, wasserreicheren Substanzen im warmen, trocknen Gasstrom wasserärmer werden als die anfangs exsiccator-trocknen Zinnsäuren bei denselben Temperaturen. Diese Erscheinung zwingt zur Annahme chemischer Umwandlungen beim Trocknen; sie erklärt manche Schwierigkeiten, die Hydrate aufzufinden, und das Mißlingen vieler früherer Versuche.

11. R. Stoermer, C. W. Chydenius und E. Schinn: Die Reduktionsprodukte der 1-Acyl-cumarone.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Rostock.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1923.)

Unter den direkt erhältlichen Reduktionsprodukten des 1-Acetyl-cumarons ist vor Jahren¹⁾ das [*o*-Oxy-phenyl]-butanol-3 (I) neben dem Cumaranyl-methyl-carbinol (II) aufgefunden worden. Der Phenol-alkohol oder sein Methyläther schien ein geeignetes Material, um daraus durch Wasserabspaltung das entsprechende [Oxy- oder Methoxy-phenyl]-buten darzustellen und an diesem die Frage zu prüfen, ob sich hier eine Verschiebung der Doppelbindung im Sinne der Umlagerung der Allyl- in Propenyl-derivate herbeiführen ließe. Wir haben daher die leicht zugänglichen 1-Acyl-cumarone, das 1-Acetyl- und das 1-Benzoyl-cumaron (III und IV) der Reduktion unterworfen und sind zu den entsprechenden Phenol-alkoholen gelangt, von denen auch der der Verbindung IV entsprechende, das [*o*-Oxyphenäthyl]-phenyl-carbinol (V), die gleichen Umwandlungen erhoffen ließ. Es zeigte sich aber, daß das Benzoyl-cumaron (IV) bei der Reduktion sich wesentlich anders verhielt als das Acetyl-cumaron, und daß der Phenol-alkohol V sich nur in sehr beschränkter Menge gewinnen ließ, die eine Weiterverarbeitung im gewünschten Sinne nicht gestattete.

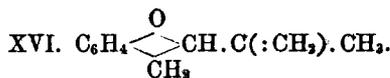
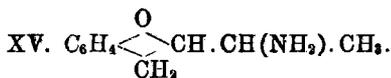
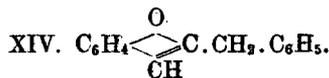
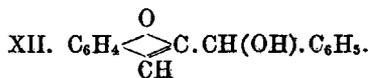
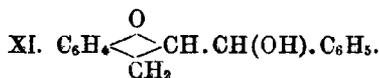
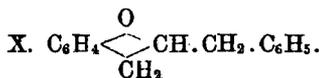
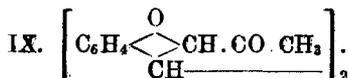
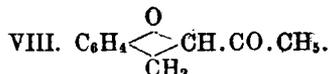
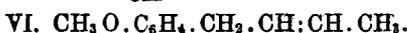
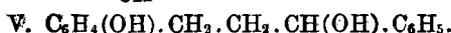
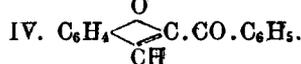
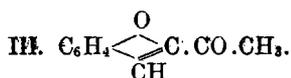
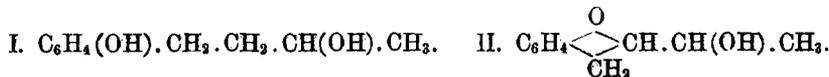
Als wir schon mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt waren, erschien eine Arbeit von v. Braun und Schirmacher²⁾, in der die Frage aufgeworfen wurde, ob nicht bei der Verlängerung der dreigliedrigen Allylkette die Fähigkeit zur Verlagerung der Doppelbindung erlösche, da die genannten Autoren beim *p*-Butenyl-anisol auch nach längerem Kochen mit alkohol. Kali keine solche Verschiebung beobachten konnten. Da es möglich erscheint, daß eine solche auch von der Temperatur abhängig ist, so haben wir das aus dem Methoxyphenyl-butanol gewonnene *o*-Methoxy- $[\beta$ -butenyl-benzol] (VI) nach dem eleganten Verfahren von Claisen³⁾ mit Kalikalk erhitzt und sind zu einem Buten gelangt, das in Dichte und Brechungsindex eine deutliche Verschiedenheit gegenüber der Verbindung VI zeigte, die im übrigen ganz in ihren Eigenschaften mit dem auch von v. Braun und Schirmacher dargestellten Buten übereinstimmte. Dies *o*-Methoxy- $[\alpha$ -butenyl-benzol] (VII) zeigt allerdings im Siedepunkt

¹⁾ Stoermer und Schäffer, B. 36, 2371 [1903]. Bezifferung nach B. 34, 1148 [1901] u. M. M. Richter.

²⁾ B. 56, 543 [1923]. ³⁾ J. pr. [2] 105, 83 [1922].

nur sehr geringfügige Unterschiede gegenüber der β -Butenylverbindung, aber die gleiche Beobachtung hat auch Claisen in einem von ihm beschriebenen Falle gemacht.

Wir glauben daher, daß unter bestimmten Bedingungen sich auch bei den β -Butenyl-benzolen die Verschiebung der Doppelbindung herbeiführen läßt. Da die Ausbeute an dem Alkohol I zu wünschen übrig ließ, so konnte bei der Kostbarkeit des Materials nur mit beschränkten Mengen gearbeitet werden; wir haben daher versucht, das nebenher entstandene Cumaranyl-methyl-carbinol (II) und das gleichfalls gewonnene 1-Acetylcumaran (VIII) weiter zu reduzieren und zu dem gewünschten Phenolalkohol aufzuspalten, ohne indessen damit erhebliche Erfolge zu erzielen, da jedesmal, besonders aber bei der direkten Reduktion des Acetyl-cumarons, starke Verharzung auftrat. Das genannte gesättigte Keton VIII, das schon früher dargestellt⁴⁾, aber noch nicht eingehend untersucht war, entsteht am einfachsten durch Reduktion aus Acetyl-cumaron mittels Na-Amalgams, wobei nebenher auch der Alkohol II gebildet wird und in sehr kleiner Menge ein bimolekulares Diketon, dem in Anlehnung an die Beobachtungen von Harries⁵⁾ jedenfalls die Formel IX zuerteilt werden muß.



Wesentlich anders verläuft die Reduktion des 1-Benzoylcumarons: Behandelt man es mit Natrium und Alkohol, so tritt, wie erwähnt, die Bildung des Phenolalkohols V ganz in den Hintergrund, das Hauptprodukt der Reaktion ist das 1-Benzylcumaran (X), das an Stelle des erwarteten Cumaranyl-phenyl-carbinols (XI) auftritt. Letzteres zu gewinnen ist uns überhaupt nicht gelungen, auch nicht durch Reduktion des ungesättigten Cumaronyl-phenyl-carbinols (XII), das aus dem zugehörigen Amin XIII darstellbar war, aber ebenso durch Reduktion von

⁴⁾ H. Möller, Zur Kenntnis des Acetyl-cumarons, Dissertat., Rostock 1905.

⁵⁾ B. 29, 380 [1896], 35, 966 [1902]; A. 330, 259 [1903].

Benzoyl-cumaron mit Na-Amalgam gewonnen wird. Es ist recht auffällig, daß beim Acetyl-cumaron unter diesen gleichen Bedingungen das gesättigte Keton, hier aber der ungesättigte Alkohol auftritt, der durch Oxydation mit Bichromat leicht wieder in Benzoyl-cumaron zurückverwandelt werden kann. Benzoyl-cumaron verhält sich danach wie ein rein aromatisches, Acetyl-cumaron wie ein ungesättigtes aliphatisches Keton. Damit in Übereinstimmung steht auch die erwähnte Bildung des Benzyl-cumarans X: gerade wie nach Klages und Allendorf⁶⁾ Benzophenon durch Natrium und Alkohol zu Diphenyl-methan reduziert wird, so geht auch hier die Bildung eines Methan-Derivates vor sich, nur daß dann hinterher noch die Doppelbindung des Furan-Ringes gelöst wird. Wäre dies vorher geschehen, so hätte man, wie bei der Reduktion des Acetophenons, die Bildung des gesättigten Alkohols XI erwarten müssen. 1-Benzyl-cumaron (XIV) entsteht auf diese Weise also nicht, auch nicht bei der Reduktion des Benzoyl-cumarons nach Clemmensen, wobei die ganze Substanz verharzt, wohl aber nach dem Verfahren von Wolff⁷⁾ über das Hydrazon mittels N-Athylats.

Der Furan-Ring setzt allen Aufspaltungsversuchen sowohl beim Benzoyl-cumaron wie beim Benzyl-cumaron (X) den größten Widerstand entgegen; letzteres wird, als gesättigter Phenoläther, nicht einmal durch 12-stdg. Erhitzen mit alkohol. Kali auf 220—240° aufgespalten⁸⁾, auch durch Kochen mit Bromwasserstoff-Eisessig anscheinend nur in unbedeutendem Maße in ein bromhaltiges Phenol verwandelt. Das aus Benzoyl-cumaron mit Natrium und Alkohol nur in sehr geringer Menge erhaltliche [*o*-Oxy-phen-äthyl]-phenyl-carbinol (V) zeigt die auch sonst schon öfter beobachtete Erscheinung⁹⁾, aus stark alkalischer Lösung durch Äther und andere Lösungsmittel ausschüttelbar zu sein.

Beschreibung der Versuche.

1-Acetyl-cumaron (III) und 1-Acetyl-cumaron (VIII) (Ch.)¹⁰⁾.

Die früher mitgeteilte Darstellung des Acetyl-cumarons¹¹⁾ konnte, wie folgt, wesentlich verbessert werden.

50 g technischer Salicylaldehyd werden in 200 ccm Alkohol gelöst und mit der alkohol. Lösung von 25 g Kali bis zur Lösung des Salzes erhitzt. Dann läßt man die berechnete Menge Chlor-aceton langsam hinzufießen und kocht, nachdem die lebhaftere Reaktion vorüber ist, noch 15 Min., verdünnt nach dem Erkalten mit etwa der gleichen Menge Wasser und destilliert die Hauptmenge des Alkohols ab. Das teils ölig, teils krystallinisch ausgeschiedene Acetyl-cumaron wird durch Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nach dem Trocknen im Vakuum destilliert, wobei unter 11 mm Druck bei 136° das alsbald erstarrende Acetyl-cumaron übergeht, Schmp. 76°. Ausbeute 65—80%₀ d.Th.

Das bisher nicht dargestellte Phenyl-hydrazon, das in Benzol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich ist, bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, schwach gelbliche Krystalle vom Schmp. 153—154°.

0.1520 g Sbst.: 14.3 ccm N (12°, 752 mm).

$C_{16}H_{14}ON_2$. Ber. N 11.5. Gef. N 11.0.

⁶⁾ B. 31, 1003 [1898]. ⁷⁾ A. 394, 86 [1912].

⁸⁾ Stoermer und Kahlert, B. 34, 1812 [1901].

⁹⁾ Stoermer und Kippe, B. 36, 3994 [1903].

¹⁰⁾ Ch. = Chydenins, Sch. = Schinn.

¹¹⁾ B. 30, 1711 [1897]; A. 312, 331 [1900].

Das ebenfalls noch nicht bekannte Semicarbazon bildet aus verd. Alkohol weiße Nadeln vom Schmp. 217°. Löslich in Ather und Alkohol.

0.0819 g Sbst.: 13.3 ccm N (12°, 752 mm).

$C_{11}H_{11}O_2N_3$. Ber. N 19.35. Gef. N 19.21.

Zur Darstellung des Acetyl-cumarans¹²⁾ erwies sich als der geeignetste Weg die Reduktion des Ketons mit Na-Amalgam in schwach essigsaurer, alkoholischer Lösung, wobei daneben auch das Cumaranyl-methyl-carbinol (II) entsteht.

10 g Acetyl-cumaron werden in soviel Alkohol gelöst, als zur Lösung erforderlich ist, und bei 10° nach und nach mit 200 g Na-Amalgam von 2 $\frac{1}{2}$ % versetzt; die Lösung wird durch 50-proz. Essigsäure schwach sauer gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wird stark mit Wasser verdünnt, das ölig ausfallende Produkt mit Ather entzogen und das nach Verdunsten des Äthers hinterbleibende Öl mit Bisulfittalage längere Zeit geschüttelt. Die Bisulfitverbindung¹³⁾ abgesogen und mit Alkohol-Äther gewaschen, liefert mit Natronlauge das Acetyl-cumaran; aus der alkoholisch-ätherischen Lösung kann durch Vakuum-Destillation das Carbinol gewonnen werden, das als Phenylurethan-Derivat¹⁴⁾ identifiziert wurde (Schmp. 73°).

Das Acetyl-cumaran siedet unter 12 mm Druck bei 132—133°, ist ein farbloses, ziemlich stark riechendes Öl, leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig. Die Ausbeute beträgt nicht über 50%.

0.0990 g Sbst.: 0.2717 g CO₂, 0.0538 g H₂O.

$C_{10}H_{10}O_2$. Ber. C 74.11, H 6.22. Gef. C 74.21, H 6.03.

Das Oxim, leicht in alkalischer Lösung durch Hydroxylamin darzustellen, krystallisiert aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther oder aus heißem Wasser in feinen Krystallen vom Schmp. 111—112°.

Das Phenyl-hydrazon bildet, aus verd. Alkohol krystallisiert, gelbe Blättchen vom Schmp. 113°. Er ist nicht lange haltbar und zersetzt sich im Gegensatz zu dem des Acetyl-cumarons bald unter Braunfärbung.

Das Semicarbazon läßt sich aus verd. Alkohol leicht umkrystallisieren und schmilzt bei 192°.

0.1621 g Sbst.: 16.7 ccm N (14°, 754 mm).

$C_{11}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 19.18. Gef. N 18.98.

Beim Stehen des rohen Acetyl-cumarans scheidet sich allmählich in geringer Menge ein in Äther schwer löslicher krystalliner Körper aus, der, aus verd. Alkohol umkrystallisiert, bei 183° schmilzt und sich nach Analyse und Mol.-Gew.-Bestimmung als das oben erwähnte bimolekulare Diketon, das Diacetyl-biscumaran (IX), erwies¹⁵⁾.

9.048 mg Sbst.: 24.800 mg CO₂, 4.828 mg H₂O. — 0.1366 g in 9.55 g Alkohol: Siedepunktsrhöhung 0.055°.

$C_{20}H_{18}O_4$. Ber. C 74.51, H 5.65, Mol.-Gew. 322. Gef. C 74.75, H 5.97, Mol.-Gew. 304.

Mit 2 Mol. Hydroxylamin und Alkali bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur nur ein Monoxim vom Schmp. 177°.

0.1716 g Sbst.: 6 ccm N (16°, 769 mm).

$C_{20}H_{19}O_4N$. Ber. N 4.15. Gef. N 4.17.

Bei der Reduktion des Acetyl-cumaran-oxims mittels Na-Amalgam nach Goldschmidt entsteht das 1-[α -Amino-äthyl]-cumaran (XV). Man verwendet auf 10 g des Oxims, gelöst in 100 ccm Alkohol, 180 g 2 $\frac{1}{2}$ -proz.

¹²⁾ vergl. Möller, Dissertat., Rostock 1905.

¹³⁾ Acetyl-cumaron bildet unter gleichen Bedingungen keine Bisulfitverbindung.

¹⁴⁾ B. 36, 2871 [1903].

¹⁵⁾ vergl. auch H. Möller, Dissertat., Rostock 1905, S. 24.

Na-Amalgam, wobei unter ständiger Zugabe von Essigsäure die Temperatur nicht über 60° steigen soll. Das in üblicher Weise isolierte Amin siedet im Vakuum unter 15 mm Druck bei 153° und bildet ein basisch riechendes, ziemlich dünnflüssiges Öl. Die Ausbeute ist gering.

0.089 g Subst.: 6.2 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{10}H_{13}ON$. Ber. N 8.5. Gef. N 8.3.

Das salzsaure Salz, in ätherischer Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas erhalten, bildet beim Umlösen aus Alkohol-Äther farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 117—118°.

0.0433 g Subst.: 0.0308 g AgCl.

$C_{10}H_{13}ON, HCl$. Ber. Cl 17.78. Gef. Cl 17.60.

Das Pikrat, ebenfalls in ätherischer Lösung dargestellt, bildet gelbe, glänzende Blättchen, die sich bei 209° unter Aufschäumen und Schwärzung zersetzen.

0.0970 g Subst.: 12.1 ccm N (21°, 741 mm).

$C_{16}H_{18}O_8N_4$. Ber. N 14.28. Gef. N 14.69.

Die Reduktion des Acetyl-cumarons mit Natrium und Alkohol wurde nach dem Verfahren von Stoermer und Schäffer (l. c.) vorgenommen. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde auch in kleiner Menge neben dem Carbinol II das früher übersehene Acetyl-cumaran mit Hilfe seiner Bisulfitverbindung abgeschieden. Aus der alkalischen Lösung gewannen wir das *o*-Oxyphenyl-butanol (I) mit den im wesentlichen schon früher angegebenen Eigenschaften. Es entsteht auch, wie wir fanden, ebenso durch Reduktion des Cumaranyl-methyl-carbinols (II). Aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin krystallisiert es in feinen, weißen Nadeln vom Schmp. 66—67° (früher 65°). Aus Benzol-Ligroin kann man es in zentimeterlangen, durchsichtigen Prismen erhalten. Läßt man auf seine Chloroform-Lösung Brom im gleichen Lösungsmittel einwirken, so entsteht bei Verwendung von 2 At. Brom ein Brom-*o*-oxy-[phenyl-butanol], das, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, lange, weiße Nadeln vom Schmp. 94—95° bildet und jedenfalls das Brom in *p*-Stellung zum Hydroxyl enthält.

0.1550 g Subst.: 0.3200 g AgBr.

$C_{10}H_{13}O_2Br$. Ber. Br 32.64. Gef. Br 32.86.

Mit Diazoniumchlorid erhält man leicht einen roten Azofarbstoff.

Der Methyläther, das *o*-Methoxy-[phenyl-butanol-3], entsteht leicht, wenn man das Phenol (17.3 g), in absol. Alkohol (25 ccm) gelöst, mit einer Lösung von Ätzkali (6 g) in Alkohol (50 ccm) versetzt und allmählich Jodmethyl (20 g) zufließen läßt. Die Flüssigkeit gerät ins Sieden und wird dann noch 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt; danach verdünnt man mit viel Wasser und entzieht den Methyläther der Lösung durch Äther. Er siedet unter 12 mm Druck bei 143° und bildet ein farbloses, dickflüssiges Öl. Ausbeute 15.5 g.

0.1187 g Subst.: 0.3171 g CO_2 , 0.0933 g H_2O .

$C_{11}H_{16}O_2$. Ber. C 73.2, H 8.9. Gef. C 72.9, H 8.8.

o-Methoxy-[butenyl-benzol] (VI und VII).

Zwecks Wasserabspaltung wird das Methoxy-[phenyl-butanol] mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes an Chlorzink im Ölbad 4 Stdn. auf ca. 150° erhitzt, das Produkt dann mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Bei der Destillation ging die β -Butenylverbindung (VI) unter 12 mm Druck bei 104—106° (v. Braun und Schirmacher: 102—105°) als farblose, leicht

bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem, an Campher erinnerndem Geruch über.

0.1092 g Sbst.: 0.3260 g CO₂, 0.0827 g H₂O.

C₁₁H₁₄O. Ber. C 81.43, H 8.69¹⁶⁾. Gef. C 81.44, H 8.47.

Die Dichte und Lichtbrechung wurde übereinstimmend mit v. Braun und Schirmacher gefunden: $d_4^{19} = 0.9721$, $n_D^{19} = 1.5255$.

Zur Umlagerung in das *o*-Methoxy-[α -butenyl-benzol] (VII) wurde die obige Butenylverbindung nach dem Vorgange von Claisen mit einer kleinen Menge Kalikalk in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen erhitzt. Der Siedepunkt stieg von 220° auf 228° nach 1/4 Stde. und blieb auf dieser Höhe während 1 1/2 Stdn. Danach wurde die mit Äther extrahierte Substanz im Vakuum destilliert, wo sie unter 12 mm Druck bei 106—108° überging¹⁷⁾. Die Dichte und Lichtbrechung zeigten dagegen eine deutliche Verschiedenheit gegenüber dem Isomeren: $d_4^{18} = 0.9819$, $n_D^{18} = 1.5346$.

1-Isopropenyl-cumaran (XVI): Bei der Einwirkung von Magnesiumjodmethyl (1 Mol.) auf Acetyl-cumaran entstand nicht der erwartete tertiäre Alkohol, sondern sofort unter Wasserabspaltung die zugehörige ungesättigte Verbindung, das 1-Isopropenyl-cumaran, allerdings unter ziemlich starker Verharzung. Es siedete unter 12 mm Druck bei 106—108° und bildete eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei längerem Stehen dickflüssiger wurde und sich dunkel färbte.

0.0981 g Sbst.: 0.2958 g CO₂, 0.0649 g H₂O.

C₁₁H₁₂O. Ber. C 82.44, H 7.55. Gef. C 82.24, H 7.35.

Ein Versuch, das Acetyl-cumaron in das entsprechende Isopropenyl-cumaron überzuführen, scheiterte, da die ganze Substanz sich in harzige Produkte verwandelt hatte, aus denen keine einheitliche Verbindung isoliert werden konnte.

1-Benzoyl-cumaron (IV) und seine Reduktionsprodukte (Sch.).

Die Darstellung des 1-Benzoyl-cumarons¹⁸⁾ wurde in der Weise vorgenommen, daß Salicylaldehyd (1 Mol.) mit etwas mehr als der berechneten Menge Kali in Alkohol bis zur Sättigung erhitzt und dann mit Bromacetophenon (1 Mol.) versetzt wurde. Nach 2-stdg. Kochen wurde filtriert, die Lösung eingeeengt und 12 Stdn. stehen gelassen; das Benzoyl-cumaron krystallisiert in länglichen Prismen vom Schmp. 90—91°. Ausbeute 80% der Theorie.

Das bisher anscheinend unbekannte Semicarbazon entsteht gut nur durch Kochen der alkohol. Lösung des Benzoyl-cumarons (1 Mol.) mit Semicarbazid-Hydrochlorid (2 Mol.) während 2 Stdn. auf dem Wasserbade. Nach dem Eingießen in Wasser erstarrte das Produkt nach 12 Stdn., es wird aus einem Gemisch von Toluol und Petroläther umkrystallisiert, Schmp. 137°.

0.1246 g Sbst.: 15.71 ccm N (15°, 756 mm).

C₁₆H₁₃O₂N₃. Ber. N 15.05. Gef. N 14.62.

Zur Reduktion des Ketons wurde es (15 g) in 200 ccm absol. Alkohol gelöst und 15 g Natrium hinzugegeben. Nachdem alles Natrium in Lösung gegangen, wurde mit Wasser versetzt und der Alkohol größtenteils abdestilliert; die alkalische Lösung wurde durch ein angefeuchtetes Faltenfilter gegossen, welches das ausgeschiedene ölige Benzyl-cumaran zu-

¹⁶⁾ v. Braun und Schirmacher: Ber. C 81.94, H 8.75.

¹⁷⁾ Der Siedepunkt mußte mit einer verhältnismäßig geringen Substanzmenge bestimmt werden.

¹⁸⁾ vergl. Rap., G. 25, II 285.

rückhielt. Das zurückgebliebene Öl wurde mit Äther aufgenommen, getrocknet und im Vakuum destilliert; es siedete unter 15 mm Druck bei 185°. Beim Abkühlen erstarrte es und ließ sich aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Äther umkrystallisieren; Schmp. 26°. Ausbeute 60%.

0.0542, 0.1382, 0.1826 g Sbst.: 0.1703, 0.4324, 0.5793 g CO₂, 0.0323, 0.0834, 0.1110 g H₂O.
C₁₅H₁₄O. Ber. C 85.71, H 6.6. Gef. C 85.69, 85.33, 85.52, H 6.67, 6.75, 6.80.

Die alkalische Lösung wurde angesäuert und ergab ein braunes Öl, das mit Äther ausgezogen wurde und nach dem Verdunsten des Äthers beim Verreiben mit Petroläther fest wurde, Sdp. 210° bei 15 mm Druck. Die dabei erhaltene feste, weiße Masse bildete, aus Toluol umkrystallisiert, feine Nadelchen vom Schmp. 94°. Die Ausbeute an diesem *o*-Oxyphenäthylphenyl-carbinol (V) war nur sehr gering; mit Eisenchlorid zeigte es Rotfärbung. Aus alkalischer Lösung ist es teilweise durch Äther zu entziehen.

0.1862, 0.1438, 0.0984 g Sbst.: 0.5382, 0.4086, 0.2834 g CO₂, 0.1188, 0.0945, 0.0614 g H₂O.
— 0.5216 g Sbst. gaben in 78.798 g Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0.075°.

C₁₅H₁₆O₂. Ber. C 78.9, H 7.0, Mol.-Gew. 228.
Gef. » 78.83, 77.49, 78.55, » 7.13, 7.35, 7.32, » 238.

Das Mono-phenylurethan entsteht durch 12-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen des Phenol-alkohols mit Phenylcyanat im Rohr auf dem Wasserbade. Durch Behandeln mit Petroläther, worin das Monourethan unlöslich ist, läßt es sich von dem in geringer Menge entstandenen Diurethan befreien. Aus Toluol umkrystallisiert, schmilzt es bei 124°. Es ist in Natronlauge löslich, woraus folgt, daß die Carbinolgruppe reagiert hat.

9.54 mg Sbst.: 0.37 ccm N (20°, 746 mm).

C₂₂H₂₁O₃N. Ber. N 4.05. Gef. N 4.24.

Das Di-phenylurethan entsteht unter gleichen Bedingungen aus entsprechenden Mengen der Komponenten, ist in Petroläther löslich und schmilzt bei 52°.

3.912 mg Sbst.: 0.21 ccm N (20°, 750 mm).

C₂₉H₂₆O₄N₂. Ber. N 6.09. Gef. N 5.91.

Zu einer Weiterverarbeitung auf ein ungesättigtes Phenol waren die Mengen leider zu geringfügig; auch ließen sich die Ausbeuten bei der Reduktion des Benzoyl-cumarons in anderen Alkoholen, wie Methyl- und Amylalkohol, nicht steigern.

Zwecks Aufspaltung des Benzyl-cumarans wurde dies mit der 4-fach molekularen Menge Atzkali in Alkohol im Autoklaven 12 Stdn. auf 220–240° erhitzt. Aus der erhaltenen alkalischen Lösung waren durch Säuren nur Spuren eines Phenols ausfällbar. Bei dem Versuch, das Benzyl-cumaran durch Bromwasserstoff-Eisessig zu einem gebromten Phenol aufzuspalten, wurde zwar ein bromhaltiges Produkt erhalten, doch gelang es nicht, diesem durch Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig das Brom zu entziehen und das erwartete Oxy-diphenylpropan darzustellen.

Cumaronyl-phenyl-carbinol (XII).

Die Reduktion des Benzoyl-cumarons zum zugehörigen sekundären Alkohol läßt sich herbeiführen, wenn man es (10 g) in alkohol. Lösung mit 2½-proz. Na-Amalgam (200 g) bei Zimmertemperatur behandelt und die Flüssigkeit durch Zugabe von 50-proz. Essigsäure schwach sauer hält. Man gießt dann in Wasser, saugt das nach 24 Stdn. krystallinisch gewordene Carbinol ab und krystallisiert es aus Alkohol um, Schmp. 76°. Es ist gegen Permanganat ungesättigt.

0.1526 g Sbst.: 0.4483 g CO₂, 0.0713 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₂. Ber. C 80.36, H 5.36. Gef. C 80.12, H 5.23.

Das Phenyl-urethan, aus Toluol + wenig Petroläther umkrystallisiert, schmilzt bei 126°.

13.826 mg Sbst.: 0.49 ccm N (15°, 754 mm).

C₂₂H₁₇O₃N. Ber. N 4.08. Gef. N 4.02.

Oxydiert man das Carbinol (2 g), in Eisessig gelöst, mit Natriumbichromat (1 g), so findet bei gelinder Erwärmung leicht Einwirkung statt, und in dem Reaktionsprodukt ist neben Benzaldehyd Benzoyl-cumaron nachweisbar. Zu dem Zweck destilliert man den ersteren mit Wasserdämpfen ab und unterwirft den Rückstand der Vakuum-Destillation. Dabei wurde Benzoyl-cumaron vom Schmp. 91° zurück erhalten.

Cumaronyl-phenyl-amino-methan (XIII).

Behandelt man Benzoyl-cumaron in stark alkalischer Lösung mit Hydroxylamin, so läßt sich leicht das zugehörige Oxim in fast quantitativer Ausbeute gewinnen. Es bildet, aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert, sehr harte, alkali-lösliche Krystalle vom Schmp. 132°.

0.066 g Sbst.: 3.4 ccm N (16°, 752 mm).

C₁₅H₁₁O₂N. Ber. N 5.9. Gef. N 5.91.

Zwecks Reduktion des Oxims zum Amin wurden 7 g in Alkohol gelöst und nach und nach in stets schwach essigsauer gehaltener Lösung mit 120 g 2 $\frac{1}{2}$ -proz. Na-Amalgam unter Kühlung versetzt. Dann wurde der Alkohol größtenteils abdestilliert und das Reaktionsprodukt alkalisch gemacht, wobei sich das Cumaronyl-phenyl-amino-methan ölig abschied. Bei der Destillation im Vakuum ging es unter 11 mm Druck bei 200° als farbloses, stark basisch riechendes Öl über, das sich nach längerem Stehen bräunte. Es ist in schwefelsaurer Lösung gegen Permanganat ungesättigt.

0.1353 g Sbst.: 7.4 ccm N (15°, 764 mm).

C₁₅H₁₃ON. Ber. N 6.28. Gef. N 6.4.

Das salzsaure Salz des Amins ist sehr schwer löslich und bildet sich sofort als weißer, käsiger Niederschlag beim Hinzufügen von Salzsäure zu der Base. Aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 210°.

0.1427 g Sbst.: 0.0794 g AgCl.

C₁₅H₁₄ONCl. Ber. Cl 13.66. Gef. Cl 13.76.

Löst man das Salz in Wasser und fügt 1 Mol. Natriumnitrit hinzu, so entsteht sofort ein weißer Niederschlag wohl des salpetrigsauren Salzes. Säuert man nun schwach mit Salzsäure an und erwärmt gelinde, so scheidet sich unter Stickstoff-Entwicklung Cumaryl-phenyl-carbinol in öligen Tropfen aus. Nimmt man es mit Äther auf und verdunstet diesen, so hinterbleibt es in Krystallen vom Schmp. 76°, identisch mit dem obigen Produkt. Läßt man einen Überschuß von Nitrit (2 Mol.) einwirken, so entsteht, allerdings in geringer Ausbeute, Benzoyl-cumaron zurück. Reduziert man das Amin mit Natrium und Alkohol, so wird unter Abspaltung der Aminogruppe und Aufhebung der Doppelbindung Benzyl-cumaron vom Schmp. 26° gebildet (Mischprobe).

1-Benzyl-cumaron (XIV).

Reduziert man das Benzoyl-cumaron mit amalgamiertem Zink nach Clemmensen, so läßt sich die Benzylgruppe nicht herstellen, offenbar weil durch die Salzsäure die auch sonst häufig beobachtete Verharzung des Cumaronkörpers eintritt. Aus dem Hydrazon des Benzoyl-cumarons konnte indessen unschwer nach dem Verfahren von Wolff das gewünschte Benzyl-

derivat gewonnen werden. Man erhitzte zunächst das Keton mit Hydrazinhydrat (1.2 Mol.) im Rohr 8 Stdn. auf 180°, zog den Rohrinhalt mit Äther aus und trocknete die Lösung des Hydrazons scharf. Erhitzte man dann den Äther-Rückstand mit Na-Äthylat und wenig absol. Alkohol nochmals im Rohr 12 Stdn. auf 220—230°, so zeigte sich diesmal beim Öffnen des Rohrs erheblicher Druck. Das Reaktionsprodukt, im Vakuum destilliert, ging unter 15 mm Druck bei 180—185° über, war völlig stickstoff-frei und stellte das gesuchte Benzyl-cumaron dar. Gegen Permanganat war es stark ungesättigt im Gegensatz zum Benzyl-cumaran.

0.2249 g Subst.: 0.7140 g CO₂, 0.1194 g H₂O.

C₁₅H₁₂O. Ber. C 86.54, H 5.77. Gef. C 86.58, H 5.94.

Wir versuchten, die gleiche Verbindung auch noch aus dem obigen Cumaryl-phenyl-carbinol darzustellen, indem wir es zunächst mittels Thionylchlorids in Benzol-Lösung in das Cumaryl-phenyl-chlor-methan überführten und dies dann der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig unterwarfen. Aber die Reaktion verlief anders; denn das Reaktionsprodukt war gegen Permanganat gesättigt und erwies sich als bimolekular. Aus Amylalkohol umkrySTALLISIERT, zeigte es den Schmp. 98°.

0.2246 g Subst.: 0.7137 g CO₂, 0.1118 g H₂O. — 0.4224 g in 29.34 g Benzol: Siedepunktserhöhung 0.10°.

C₃₀H₂₂O₂. Ber. C 86.95, H 5.31, Mol.-Gew. 414.

C₃₀H₂₆O₂. Ber. C 86.12, H 6.2, Mol.-Gew. 418. Gef. C 86.66, H 5.57, Mol.-Gew. 389.

Danach ist die Verknüpfung zweier Benzylreste im Sinne der Wurtz-schen Synthese weniger wahrscheinlich, und wir halten es für möglich, daß zwei Cumaron-Reste in Stellung 2 sich miteinander verbunden haben, ähnlich wie bei der Reduktion ungesättigter Ketone zu gesättigten bimolekularen Ketonen. Es könnte also ein 1.1'-Dibenzyl-2.2'-biscumaran, C₃₀H₂₆O₂, sich gebildet haben, doch reichte die Substanz zu weiteren Analysen und Untersuchungen nicht aus.

Rostock, im Oktober 1923.

12. Roland Scholl und Peter Dahll: Über die Einwirkung von Ferricyankalium auf Purpurin in alkalischer Lösung.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1923.)

Es ist schon lange bekannt, daß alkalische Purpurin-Lösungen außerordentlich leicht, z. B. durch Luft-Sauerstoff¹⁾ oder Ferricyankalium, unter Bildung von Phthalsäure²⁾ oxydiert und entfärbt werden. Zu einem näherstehenden Oxydationsprodukte ist Dimroth³⁾ mit alkalischem Hydroperoxyd gelangt, dem 3-Aceto-2-oxy-1.4-naphthochinon. Dieses Naphthochinon-Derivat könnte auch im Falle 1 und 2 als Vorläufer der Phthalsäure entstanden, andererseits könnte es in allen 3 Fällen der Nachläufer einer Säure C₁₀H₄O₂(OH).CO.CH:C(OH).CO₂H bzw. C₁₀H₄O₂(OH).CO.CH₂CO.CO₂H sein, die, von gleicher C-Atomzahl wie Purpurin, zu diesem in derselben genetischen Beziehung stehen würde, wie die Oxynaphtho-

1) Schunck und Römer, B. 10, 175 [1877].

2) Dralle, B. 17, 376 [1884]. 3) A. 411, 339 [1916].