

### 393. Erich Schmidt und Walter Bartholomé: Zur Kenntnis des Brom-trinitro-methans (III).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1924.)

Die Methode<sup>1)</sup>, mittels Brom-trinitro-methans in alkohol. Lösung die Ester der unterbromigen Säure an olefinische Doppelbindungen anzulagern, ist auf Allylverbindungen, wie Allyl-benzol, *o*- und *p*-Esdragol, Safrol, angewandt worden. Nach den Untersuchungen von M. Daufresne<sup>2)</sup> nehmen wir an, daß die im Versuchssteil angegebenen Formeln der Konstitution der Reaktionsprodukte entsprechen. Eine Ergänzung zur bisherigen Methode<sup>1)</sup> ist das Behandeln der in Äther gelösten Umsetzungsprodukte mit festem Kaliumhydroxyd, das für die Reindarstellung nachstehend beschriebener Verbindungen wichtig geworden ist.

#### Beschreibung der Versuche.

Ist die Anlagerung von Alkylhypobromit erfolgt, so wird die alkohol. Lösung in der früher angegebenen Weise<sup>3)</sup> aufgearbeitet. Die ätherische Lösung wird nach dem Behandeln mit wäßrigem Alkali über grobkörnigem Kaliumhydroxyd unter häufigem Umschütteln aufbewahrt. Nach etwa 12 Stdn. wird der Äther vom schmierig gewordenen, gelb bzw. braunrot gefärbten Kaliumhydroxyd abfiltriert und über grobkörnigem Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt das Reaktionsprodukt, dessen Reindarstellung unten beschrieben wird.

[ $\beta$ -Methoxy- $\gamma$ -brom-propyl]-benzol<sup>4)</sup>,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot Br$ .

Nach dem Eintropfen von 11.5 g Brom-trinitro-methan (1 Mol.) in eine Lösung von 5.9 g Allyl-benzol (1 Mol.) in 50 ccm Methylalkohol wird das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade 20 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Unter 0.5 mm Druck destilliert neben einigen Tropfen Vorlauf [ $\beta$ -Methoxy- $\gamma$ -brom-propyl]-benzol in einer Ausbeute von 8.1 g (= 71% d. Th.). Nochmals destilliert, geht die Verbindung unter 0.05 mm Druck bei 80–81° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 115°) als farbloses, analysenreines Öl über.

0.1404 g Sbst.: 0.2705 g CO<sub>2</sub>, 0.0730 g H<sub>2</sub>O. — 0.1576 g Sbst.: 0.1296 g AgBr.  
C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>OBr. Ber. C 52.40, H 5.72, Br 34.90. Gef. C 52.54, H 5.82, Br 34.99.  
 $n_D^{20} = 1.5349$ ;  $d_4^{20} = 1.3134$ . — C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sup>+</sup>Br<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ber. M<sub>D</sub> 54.19. Gef. M<sub>D</sub> 54.29.

In der zuvor beschriebenen Weise werden dargestellt:

1. Unter Verwendung von 50 ccm Äthylalkohol als Lösungsmittel [ $\beta$ -Äthoxy- $\gamma$ -brom-propyl]-benzol<sup>5)</sup>,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot Br$ , in einer Ausbeute von 7.5 g (= 62% d. Th.). Nochmals destilliert, siedet die Verbindung unter 0.04 mm Druck bei 85–86° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 125°).

0.1704 g Sbst.: 0.3400 g CO<sub>2</sub>, 0.0971 g H<sub>2</sub>O. — 0.1405 g Sbst.: 0.1086 g AgBr.  
C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>OBr. Ber. C 54.31, H 6.22, Br 32.88. Gef. C 54.42, H 6.38, Br 32.89.

<sup>1)</sup> E. Schmidt, W. Bartholomé und A. Lübke, B. 55, 2099 [1922].

<sup>2)</sup> C. r. 145, 877 [1907].

<sup>3)</sup> E. Schmidt, W. Bartholomé und A. Lübke, B. 55, 2100ff. [1922].

<sup>4)</sup> Bearbeitet von Hrn. Richard Asmus.

<sup>5)</sup> Bearbeitet von Hrn. Richard Asmus.

2. Aus 8.1 g Safrol und 16.3 g Brom-trinitro-methan (1.42 Mol.) in 150 ccm Methylalkohol<sup>6)</sup> gelöst,  $\beta$ -Methoxy- $\gamma$ -brom-dihydro-safrol,  $C_6H_3[CH_2 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot Br]^{1(O_2CH_2)^{3,4}}$ , das, unter 0.5 mm Druck destilliert, neben einigen Tropfen Vorlauf in einer Ausbeute von 12.8 g (= 93.8% d. Th.) erhalten wird. Nochmals destilliert, geht die Verbindung unter 0.8 mm Druck bei 138–139° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 160°) als farbloses, analysenreines Öl über.

$n_D^{20} = 1.5595$ ;  $d_4^{20} = 1.4672$ . —  $C_{11}H_{13}O_2Br$ . Ber.  $M_D$  59.89. Gef.  $M_D$  60.12.

3. Aus 7.4 g *o*-Esdragol und 16.3 g Brom-trinitro-methan (1.42 Mol.) in 150 ccm Methylalkohol gelöst,  $\beta$ -Methoxy- $\gamma$ -brom-dihydro-esdragol(-*o*),  $C_6H_4[CH_2 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot Br]^{1(OCH_3)^2}$ , in einer Ausbeute von 11.3 g (= 87% d. Th.). Farbloses Öl. Sdp.<sub>0.1</sub> 101–103° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 145°).

$n_D^{20} = 1.5428$ ;  $d_4^{20} = 1.3570$ . —  $C_{11}H_{13}O_2Br$ . Ber.  $M_D$  60.45. Gef.  $M_D$  60.16.

4. Aus 7.4 g *p*-Esdragol und 16.3 g Brom-trinitro-methan (1.42 Mol.) in 150 ccm Methylalkohol gelöst,  $\beta$ -Methoxy- $\gamma$ -brom-dihydro-esdragol(-*p*),  $C_6H_4[CH_2 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot Br]^{1(OCH_3)^4}$ , neben etwa 1 g Vorlauf in einer Ausbeute von 10.2 g (= 78.8% d. Th.). Farbloses Öl. Sdp.<sub>0.6</sub> 126–127° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 160°).

$n_D^{20} = 1.5370$ ;  $d_4^{20} = 1.3355$ . —  $C_{11}H_{13}O_2Br$ . Ber.  $M_D$  60.45. Gef.  $M_D$  60.57.

### 394. A. Löwenbein und H. Simonis: Über die Enolate der *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lactone.

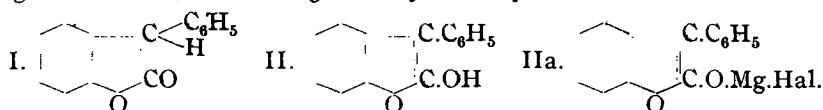
(Mitbearbeitet von H. Lang und W. Jacobus.)

Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1924.)

In den durch Kondensation von Phenolen mit Mandelsäure<sup>1)</sup> oder noch besser nach Simonis<sup>2)</sup> mit Benzaldehyd-cyanhydrinen leicht erhältlichen *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lactonen (I) ist, wie wir gefunden, ein Wasserstoffatom glatt durch Alkalimetalle ersetzbar. Bringt man die absolut-ätherische Lösung des Lactons mit der äquimolekularen Menge Kalium in Berührung, so beginnt eine lebhafte Wasserstoff-Entwicklung, die aber bald zum Stillstand kommt, da das Metall sich mit einer alkal unlöslichen Kruste der Kaliumverbindung überzieht. Wendet man indessen Natrium (in Drahtform) an, so kann die Reaktion leicht zu Ende geführt werden. Nach etwa 1 Stde. ist das Metall verbraucht, und in der fluorescierenden, farblosen Lösung befindet sich die Natriumverbindung des *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lactons.

Diese leitet sich von der tautomereren Enolform II des *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lactons, von dem 3-Phenyl-2-oxy-cumaron ab:



<sup>6)</sup> Verwendet man weniger Methylalkohol, so erhält man ein höher siedendes Nebenprodukt.

<sup>1)</sup> Bistrzycki und Flatau, B. 28, 989 [1893]. <sup>2)</sup> Simonis, B. 31, 2812 [1898].