

2. Aus 8.1 g Safrol und 16.3 g Brom-trinitro-methan (1.42 Mol.) in 150 ccm Methylalkohol⁶⁾ gelöst, β -Methoxy- γ -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, β -Methoxy- γ -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._{0.1} 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, β -Methoxy- γ -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._{0.6} 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.

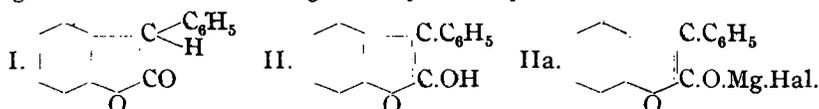
(Mitbearbeitet von H. Lang und W. Jacobus.)

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

(Eingegangen am 24. Oktober 1924.)

In den durch Kondensation von Phenolen mit Mandelsäure¹⁾ oder noch besser nach Simonis²⁾ 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:

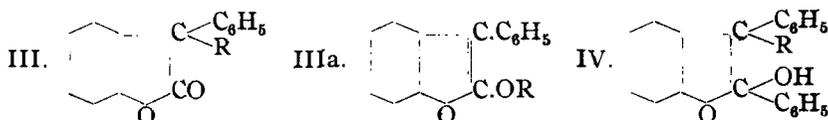


⁶⁾ Verwendet man weniger Methylalkohol, so erhält man ein höher siedendes Nebenprodukt.

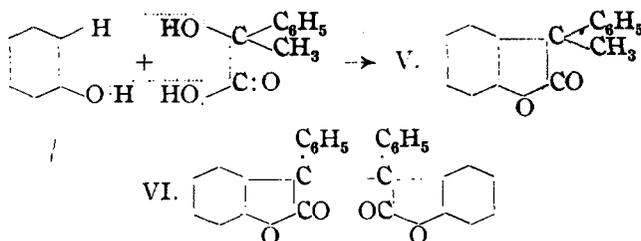
¹⁾ Bistrzycki und Flatau, B. 28, 989 [1893]. ²⁾ Simonis, B. 31, 2812 [1898].

Diese Auffassung findet eine Bestätigung im Verhalten des *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lactons gegenüber Organomagnesiumverbindungen, wobei zwar eine heftige Reaktion zu beobachten ist, nach der üblichen Aufarbeitung jedoch nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten wird. Die Lösungen genannter Lactone enthalten demnach im tautomeren Gleichgewichtszustand das 3-Phenyl-2-oxy-cumaron (II), das mit Grignards Reagens als eine Hydroxylverbindung IIa reagiert. Dementsprechend lieferte die Zérewitfnoffsche Hydroxyl-Bestimmung³⁾ mit Hilfe von Methyl-magnesiumjodid eine Methan-Menge, die einem annähernd quantitativen Verlauf der Reaktion im genannten Sinne entspricht.

Die Natrium-enolate der *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lactone sind sehr reaktionsfähig. Sie setzen sich in glatter Weise mit organischen Halogenverbindungen um, wobei Verbindungen III von Lacton-Charakter entstehen, die den organischen Rest an dem zur Carbonylgruppe α -ständigen Kohlenstoffatom gebunden enthalten. Daß die Umsetzungen in diesem Sinne und nicht unter Bildung von *O*-Verbindungen verlaufen, wurde auf drei Wegen bewiesen: Die Alkylierungsprodukte können nämlich mit alkohol. Laugen leicht zu den zugehörigen *o*-Oxy-säuren aufgespalten werden, und die wäßrigen Lösungen ihrer Alkalisalze liefern beim Ansäuern die alkylierten Lactone zurück. Wären die Umsetzungen unter Bildung von *O*-Derivaten verlaufen,



so könnten die entstandenen Enoläther nur unter Eliminierung des eingeführten organischen Restes und unter Rückbildung des ursprünglichen *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lactons verseift werden. Der Reaktionsverlauf in der Richtung einer *C*-Alkylierung wurde ferner durch den Nachweis einer Carbonylgruppe in den Umsetzungsprodukten mittels Phenyl-magnesiumbromids bestimmt. Diese Umsetzung führte zur Bildung von Verbindungen vom Typus eines α -Cumaranols (IV). Schließlich wurden durch Kondensation der Atrolactinsäure mit Phenolen *o*-Oxy- α, α -diphenyl-propionsäure-lactone (V) erhalten, die identisch waren mit den Produkten, die bei der Umsetzung der entsprechenden *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lactonenolate mit Methyljodid sich bildeten.

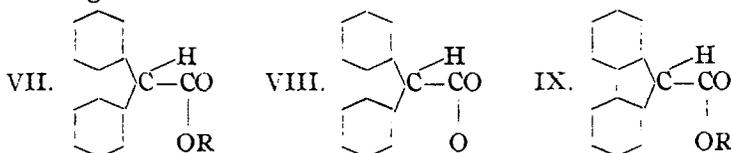


Von den Reaktionsprodukten der *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lactonenolate verdient besonders das durch die Einwirkung von Jod entstehende *o, o'*-Dioxy-tetraphenyl-bernsteinsäure-bislacton (VI) hervorgehoben

³⁾ B. 40, 2023 [1907].

zu werden. Diese an sich farblose Verbindung löst sich in kalten Solvenzien farblos, die Lösungen in geeignet hochsiedenden Lösungsmitteln färben sich aber bei Temperaturen über 100° blau. Die Färbungen vertiefen sich bei Temperaturerhöhungen bis zum intensiven Kornblumenblau (in siedendem Xylol), sie verschwinden aber langsam vollkommen beim Abkühlen. Die Ursache dieser Erscheinung dürfte in einer Radikal-Dissoziation des genannten Bernsteinsäure-lactons zu suchen sein, deren Untersuchung im Gange ist^{3a)}.

Die überaus leichte Enolisierbarkeit der *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lactone verdient ein näheres Interesse angesichts der Untersuchungen von H. Scheibler und Voß⁴⁾, sowie von Staudinger und Meyer⁵⁾ über Fettsäureester-enolate. Besonders lehrreich gestaltet sich dabei ein Vergleich des von den letztgenannten Forschern studierten Diphenyl-essigesters mit dem von uns untersuchten Lacton in Hinblick auf Bildung und Verhalten der zugehörigen Enolate. Während Diphenyl-essigeste (VII) in Berührung mit der äquimolekularen Menge zerstäubten Alkalimetalls erst nach 24-stdg. Kochen in einer Äther-Toluol-Lösung vollständig enolisiert wird und das gebildete Enolat beträchtlich autoxydabel ist, erfolgt die vollständige Umwandlung unseres dem Diphenyl-essigeste konstitutionell nahe verwandten Lactons (VIII) mit 1 Mol. Natrium in Drahtform schon in 1 Stde., wobei die unbedeutende Sauerstoff-Empfindlichkeit des entstehenden Enolats eine Vorsorge zum Sauerstoff-Abschluß entbehrlich machte.



Da das bewegliche Methenyl-Wasserstoffatom in beiden Fällen dem acidifizierenden Einfluß zweier Phenylgruppen und einer veresterten Carboxylgruppe unterliegt, so kann das in genannter Hinsicht stark unterschiedliche Verhalten beider Verbindungen nur auf die ringförmige Bindung der Gruppe $>CH.CO-$ zurückgeführt werden.

In diesem Zusammenhange sei schließlich noch auf das von Wislicenus und Mocker⁶⁾ untersuchte Natrium-enolat des Diphenylen-essigesters hingewiesen, das sich zwar leichter als das Enolat des Diphenyl-essigesters bildet, dessen Lösungen aber weniger sauerstoff-empfindlich sind. Es ist seinen Eigenschaften nach als ein Zwischenglied der beiden oben verglichenen Enolate aufzufassen. Dementsprechend ist im Diphenylen-essigeste (IX) nur die eine Komponente der Enol-Bildung (das Wasserstoffatom) am Ring gebunden, die als Acceptor teilnehmende Carbonylgruppe befindet sich hingegen in der Seitenkette. Aus dieser vergleichenden Zusammenstellung ergibt sich eine neue Stütze für die Gesetzmäßigkeit, daß selbst durch anhydrid-artige Ringschlüsse die Tendenz für die Enolisierung des Systems $>CH.CO-$ beträchtlich gefördert wird.

^{3a)} Anm. beider Korrektur: Inzwischen hat der eine von uns (Löwenbein) die Radikal-Dissoziation dieser Verbindungen sichergestellt und hierüber in der Sitzung vom 10. November 1924 Bericht erstattet. Die Prüfung auch anderer Derivate der Bernsteinsäure und ähnlicher Verbindungen auf ihre Radikal-Dissoziation behalten wir uns für die nächste Zeit vor.

⁴⁾ B. 53, 388 [1920].

⁵⁾ Helv. 5, 656 [1922].

⁶⁾ B. 46, 2772 [1913].

Nachfolgend werden die Darstellung der Enolate des *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lactons bzw. ihrer Homologen, sowie ihre Umsetzungen beschrieben. Die Untersuchung wird auf die isologen Thionaphthen- und Indol-Derivate ausgedehnt.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Natrium auf das *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lacton.

5.25 g *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lacton wurden in 50 ccm absol. Äther gelöst und zu dieser Lösung, die sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben befand, 0.55 g Natrium in blanken Scheiben oder besser in Drahtform hinzugefügt. Es begann eine Wasserstoff-Entwicklung, deren Heftigkeit unter Selbsterwärmung der Lösung beträchtlich zunahm. Die vollständige Auflösung des Metalls — die Reaktion wurde durch Erwärmen mit einer kleinen Stichflamme zu Ende geführt — nahm etwa 1 Stde. in Anspruch. Aus der klaren, fluorescierenden, farblosen Lösung krystallisierte nach dem Erkalten das Na-Enolat in farblosen, durchsichtigen, großen Prismen aus. Die isolierten Krystalle der Natriumverbindung verwittern nach einiger Zeit im Exsiccator und färben sich braun. In frisch vorbereitetem Zustand enthält das Na-Enolat des *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lactons $\frac{1}{2}$ Mol. Krystall-Äther, von dem es durch Erwärmen nicht zu befreien ist. Es löst sich leicht in Wasser auf, wobei trotz Trocknens der Substanz im Vakuum immer ein intensiver Geruch des freigewordenen Äthers auftritt.

0.1995 g Sbst.: 0.0546 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{Na} + \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$. Ber. Na 8.55. Gef. Na 8.86.

Eine laut obigen Angaben zubereitete Enolat-Lösung wurde unter Verschuß mit einer Natronkalkröhre 12 Stdn. stehengelassen und dann mit verd. Schwefelsäure angesäuert. An reinem *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lacton wurden 4.2 g (80%) zurückgewonnen. Abgesehen von dem geringen Substanzverlust durch den Arbeitsgang zeigte es sich also, daß die Enolat-Bildung eindeutig, ohne Nebenreaktionen verläuft und das gebildete Enolat sauerstoffbeständig ist.

Die Einwirkung von Kalium auf das *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lacton setzt ähnlich wie die von Natrium ein, kommt aber rasch zum Stillstand, da das K-Enolat in Äther schwer löslich ist und das Metall mit einer Kruste überzieht, wodurch es der weiteren Einwirkung entzogen wird. Auf Zusatz von etwas Alkohol kann aber auch diese Umsetzung leicht zu Ende geführt werden.

Diese Enolat-Lösungen setzen sich leicht nach kurzem Kochen mit Halogenalkylen um, wobei sich Halogennatrium ausscheidet und das alkylierte Lacton aus der ätherischen Lösung isoliert werden kann.

Einfacher gestaltete sich die Arbeitsweise, diese Umsetzungen in alkohol. Lösung vorzunehmen, da es sich zeigte, daß absol. Alkohol, der mit einer dem Lacton äquimolekularen Menge Kalium oder Natrium umgesetzt wurde, das *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lacton spontan schon in der Kälte mit einer schwach gelben Farbe unter Fluorescenz auflöst, obwohl das Lacton selbst in kaltem Alkohol mäßig löslich ist. In diesen alkohol. Lösungen nimmt die Umsetzung mit Halogenalkylen schon nach dem Kochen von wenigen Minuten einen nahezu quantitativen Verlauf.

Dem *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lacton ähnlich verhalten sich dessen aus *p*-Kresol bzw. β -Naphthol und Benzaldehyd-cyanhydrinen bereiteten Homologen gegen Alkalimetalle und deren Äthylate.

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs im *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lacton wurde nach Zerewitinoff mit Methyl-magnesiumjodid ausgeführt. Als Lösungsmittel wurde durch Destillation über Natrium gereinigter Isoamyläther angewandt, dessen Dampfspannung bei der Berechnung nicht berücksichtigt wurde.

Es wurden folgende Bestimmungen bei Zimmertemperatur ausgeführt:

I. 0.1904 g Sbst.: 12.1 ccm Methan (14.5°, 755 mm), — II. 0.2036 g Sbst.: 12.6 ccm Methan (14.5°, 767 mm). — Gef. I. OH 4.86, II. OH 4.76.

Das *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lacton enthält indessen in seiner Enol-Form, als ein 3-Phenyl-2-oxy-cumaron aufgefaßt, 8.09% OH. Die oben gefundenen Werte entsprechen demnach einer Umsetzung, die nach etwa 60% in folgender Richtung verlaufen ist:



Da es sich aber um eine fortlaufende Reaktion handelt (trotz stürmisch verlaufender Umsetzungen der ätherischen Lösungen von Organomagnesiumverbindungen mit dem Lacton wurde immer nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen) so wurde versucht, diese durch kurze Temperaturerhöhung zu unterstützen. Nachdem das Reaktionsgefäß 5 Min. in ein Wasserbad von 75° bzw. 100° gebracht wurde, näherten sich in der Tat die entwickelten Methan-Mengen einem quantitativen Verlauf in der obengenannten Richtung (80% bzw. 90%). Die Ablesungen erfolgten nach Abkühlung auf Zimmertemperatur.

I. 0.1855 g Sbst.: 18.0 ccm Methan (15°, 768 mm) (5 Min., 75°). — II. 0.2036 g Sbst.: 19.43 ccm Methan (14.5°, 767 mm) (5 Min., 100°). — Gef. I. OH 6.72, II. OH 7.28

Die Abkömmlinge des *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lactons sollen in der Folge, der leichteren Bezeichnung wegen, als Substitutionsprodukte des 3-Phenyl-2-oxo-cumaranons = 3-Phenyl-cumaranons-(2) aufgeführt werden.

3-Methyl-3-phenyl-cumaranon-(2) (V)

In eine kalte alkohol. Lösung von Kaliumäthylat, bereitet durch Umsetzung von 1 g Kalium mit 25 ccm absol. Alkohol, wurden 5.25 g 3-Phenyl-2-oxo-cumaranon eingetragen, das sich spontan unter gelblicher Färbung und Fluorescenz auflöste. Nach Zusatz von 3.55 g Methyljodid wurde die Lösung auf dem Wasserbade erhitzt. Es erfolgte bald eine Ausscheidung von Kaliumjodid, und die Reaktion war nach 30 Min. beendet. Die abfiltrierte Lösung wurde mit viel Wasser gefällt, das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und nach Abddestillieren des Äthers im Vakuum fraktioniert. Das 3-Methyl-3-phenyl-cumaranon-(2) ging unter 10 mm Druck bei 181° als ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl über, das selbst in einer Kältemischung nicht erstarrte. Die Ausbeute war nahezu die berechnete.

0.1850 g Sbst.: 0.5431 g CO₂, 0.0957 g H₂O.

C₁₅H₁₈O₂. Ber. C 80.32, H 5.34. Gef. C 80.10, H 5.78.

Die gleiche Verbindung entsteht auch bei der Kondensation von Phenol mit Atrolactinsäure: 10 g gepulverte, wasserfreie Atrolactinsäure und 12 g Phenol wurden unter Zusatz von 40 g 73-proz. Schwefelsäure im Ölbad 15 Min. auf 125° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Kondensat auf Eis gegossen, vom ausgeschiedenen öligen Niederschlag dekantiert, dieser wiederholt mit einer kalten 5-proz. Sodalösung gewaschen und dann in Äther auf-

genommen. Nachdem diese Lösung zweimal mit einer 2-proz. Natronlauge ausgeschüttelt und dann mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet wurde, destilliert man den nach Verjagen des Äthers zurückbleibenden Rückstand unter vermindertem Druck. Sdp.₁₀ 182—183° Ausbeute 2.5 g.

3-Methyl-2.3-diphenyl-cumaranol-(2) (IV, R = CH₃).

Diese Verbindung entstand durch Umsetzung von 2.2 g 3-Methyl-3-phenyl-2-oxo-cumaran mit einer ätherischen Phenylmagnesiumbromid-Lösung, bereitet aus 3.14 g Brom-benzol und 0.5 g Magnesium. Ausbeute 80%. Farblose Krystalle aus verd. Alkohol oder aus Ligroin, die bei 108° schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst mit weinroter Farbe.

0.1783 g Sbst.: 0.5424 g CO₂, 0.0987 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₂. Ber. C 83.41, H 6.00. Gef. C 83.00, H 6.19.

3.5-Dimethyl-3-phenyl-cumaranon-(2)

wurde durch 1-stdg. Kochen von äquimolekularen Mengen 5-Methyl-3-phenyl-2-oxo-cumaran, Methyljodid und Kaliumäthylat in alkohol. Lösung in 80% Ausbeute als dickflüssiges, farbloses Öl erhalten, das unzersetzt bei 188° (12 mm) siedet.

0.1970 g Sbst.: 0.5795 g CO₂, 0.1110 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.64, H 5.92. Gef. C 80.22, H 6.26.

Der Lacton-Ring dieses α -Cumaranons wird durch kurzes Kochen mit alkohol. Kalilauge aufgespalten. Aus der beim Verdünnen selbst mit überschüssigem Wasser klar bleibenden Lösung fällt das Lacton beim Ansäuern unverändert aus.

Die Konstitution dieser Verbindung wurde auch durch ihre Synthese aus Atrolactinsäure und *p*-Kresol sichergestellt: Ein Gemisch von 10 g Atrolactinsäure und 14 g *p*-Kresol wurde mit 40 g 73-proz. Schwefelsäure 1/2 Stde im siedenden Wasserbade erwärmt. Die Aufarbeitung des Kondensationsproduktes erfolgt ähnlich, wie es oben bei der Kondensation von Phenol und Atrolactinsäure beschrieben wurde. Ausbeute 7 g. Sdp.₂₀ 201 bis 202°. Das so erhaltene Produkt erwies sich als identisch mit dem oben beschriebenen 3.5-Dimethyl-3-phenyl-cumaranon-(2).

3-Phenyl-3-benzyl-cumaranon-(2) (III, R = CH₂.C₆H₅).

Mit der größten Leichtigkeit vollzieht sich die Umsetzung der *o*-Oxydiphenyl-essigsäure-lactone mit Benzylbromid. Die Ausscheidung des Alkalihalogenids erfolgt oft sofort beim Zusammenfügen der Reagenzien, und die Reaktion ist nach kurzem Aufkochen beendet. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ. Das 3-Phenyl-3-benzyl-cumaranon-(2) bildet farblose Prismen aus Alkohol vom Schmp. 128°.

0.1800 g Sbst.: 0.5531 g CO₂, 0.0903 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₂. Ber. C 84.00, H 5.30. Gef. C 83.83, H 5.61.

5-Methyl-3-phenyl-3-benzyl-cumaranon-(2).

Viereckige Prismen. Schmp. 131°.

0.1853 g Sbst.: 0.5699 g CO₂, 0.0991 g H₂O.

C₂₂H₁₈O₂. Ber. C 84.05, H 5.76. Gef. C 83.88, H 5.92.

Durch Kochen mit einer 5-proz. wäßrig-alkohol. Kalilauge wird die Substanz zum Kaliumsalz der Phenyl-benzyl-*p*-kresyl-essigsäure aufgespalten, das nach Einengen der wäßrig-alkohol. Lösung auskrystallisiert. Das Kaliumsalz ist in kaltem Wasser ziemlich wenig löslich und ist aus diesem

gut umkrystallisierbar. Lange Nadeln vom Schmp. 164°. Nach dem Ansäuern bildet sich das Cumaranon zurück.

0.1821 g Subst.: 0.0409 g K_2SO_4 . — $C_{22}H_{19}O_3K$. Ber. K 10.56. Gef. K 10.08.

3-Phenyl-3-benzyl-4.5-benzocumaranon-(2).

Aus Phenyl-[β -oxy- α -naphthyl]-essigsäure-lacton mit Benzylbromid dargestellt; zeigt aus heißem Alkohol flache Prismen vom Schmp. 209°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig, leichter in Benzol.

0.1933 g Subst.: 0.6058 g CO_2 , 0.0932 g H_2O .

$C_{28}H_{18}O_2$. Ber. C 85.69, H 5.17. Gef. C 85.47, H 5.36.

5-Methyl-3-phenyl-3-phenacyl-cumaranon-(2).

Aus dem Lacton-Enolat mit ω -Brom-acetophenon. Kochdauer 15 Minuten. Farblose, große Prismen aus Eisessig. Schmp. 181°. Wenig löslich in Alkohol, Äther, leichter in Eisessig und Benzol.

0.1925 g Subst.: 0.5678 g CO_2 , 0.0941 g H_2O .

$C_{23}H_{18}O_2$. Ber. C 80.68, H 5.29. Gef. C 80.44, H 5.43.

3-Phenyl-3-phenacyl-4.5-benzocumaranon-(2).

In gleicher Weise aus dem Benzocumaranon-(2) hergestellt. Glänzende Prismen aus Eisessig. Schmp. 190°.

0.1927 g Subst.: 0.5814 g CO_2 , 0.0864 g H_2O .

$C_{28}H_{18}O_3$. Ber. C 82.52, H 4.79. Gef. C 82.28, H 4.98.

[5-Methyl-3-phenyl-2-oxo-cumaranyl-(3)]-essigsäure-äthylester.

Aus der Enolat-Lösung nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen mit Brom-essigester. Große Prismen aus Alkohol. Schmp. 133°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

0.1833 g Subst.: 0.4929 g CO_2 , 0.1006 g H_2O .

$C_{19}H_{18}O_4$. Ber. C 73.52, H 5.84. Gef. C 73.33, H 6.10.

Der Ester wird durch 8-stdg. Kochen mit 5-proz. wäßrig-methyl-alkoholischer Kalilauge verseift. Aus der mit Wasser verdünnten und von geringer Trübung abfiltrierten Lösung schied sich nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure die Säure zunächst ölig ab. Aus verd. Alkohol gut entwickelte Prismen vom Schmp. 169°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin.

0.1873 g Subst.: 0.4943 g CO_2 , 0.0917 g H_2O .

$C_{17}H_{14}O_4$. Ber. C 72.31, H 5.00. Gef. C 71.98, H 5.44.

3-Phenyl-3-benzoyl-cumaranon-(2).

5.25 g o-Oxy-diphenyl-essigsäure-lacton wurden in 70 ccm absol. Äther gelöst und mit 0.55 g Natriumdraht erwärmt. Unter Wasserstoff-Entwicklung löste sich in einer $\frac{1}{2}$ Stde. alles Natrium auf. Auf Zusatz einer Mischung von 3.3 g Benzoylchlorid mit wenig Äther schied sich neben Natriumchlorid auch das Reaktionsprodukt aus. Es wurde 15 Min. erwärmt, abfiltriert, der Rückstand mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Farblose Krystalle vom Schmp. 186°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

0.1877 g Subst.: 0.5476 g CO_2 , 0.0781 g H_2O .

$C_{21}H_{14}O_3$. Ber. C 80.24, H 4.94. Gef. C 79.60, H 4.65.

3,3'-Diphenyl-2,2'-dioxo-dicumaranyl-(3,3') (VI).

Eine Natrium-enolat-Lösung von 5.25 g *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lacton in 50 ccm absol. Äther wurde mit einer ätherischen Lösung von 3.2 g Jod versetzt. Das Jod wird spontan unter NaJ-Abscheidung entfärbt. Es wurde schnell abfiltriert und die ätherische Lösung offen über Nacht stehengelassen. Das Dicumaranyl schied sich dabei in großen, farblosen, quadratischen Prismen aus. Ausbeute 4 g. Die aus Xylol umkrystallisierte Substanz zeigt einen unscharfen Schmelzpunkt bei ca. 175°. Die Schmelze hat eine tiefblaue Farbe. Schwer löslich in Alkohol, Äther, leichter in Eisessig, Benzol. Leicht in heißen Xylol. Die Lösungen zeigen Erscheinungen einer Radikal-Dissoziation. Die heiße Lösung nimmt eine kornblumenblaue Farbe an, die beim Erkalten langsam verschwindet, beim Aufkochen aber wiederkehrt.

0.1792 g Sbst.: 0.5242 g CO₂, 0.0745 g H₂O.

C₂₆H₁₈O₄. Ber. C 80.36, H 4.33. Gef. C 79.81, H 4.65.

5,5'-Dimethyl-3,3'-diphenyl-2,2'-dioxo-dicumaranyl-(3,3')

wurde in gleicher Weise aus dem methyl-reicheren Lacton erhalten. Schmilzt unscharf bei 190—195°. Blaufärbung, Löslichkeiten und Verhalten wie beim oben beschriebenen Homologen.

0.1933 g Sbst.: 0.5693 g CO₂, 0.0903 g H₂O.

C₃₀H₂₂O₄. Ber. C 80.68, H 4.87. Gef. C 80.32, H 5.19.

3-Äthyl-3-phenyl-cumaranon-(2).

Durch Umsetzung des *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lactons mit Äthyljodid. Farblose Krystalle aus Alkohol. Schmp. 72. Ausbeute 85%.

0.1693 g Sbst.: 0.4966 g CO₂, 0.0945 g H₂O.

C₁₆H₁₄O. Ber. C 80.67, H 5.88. Gef. C 80.18, H 6.24.

5-Methyl-3-äthyl-3-phenyl-cumaranon-(2).

Analog aus dem entsprechenden Lacton. Würfelförmige Krystalle aus verd. Alkohol. Schmp. 52°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

0.1878 g Sbst.: 0.5580 g CO₂, 0.1127 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 80.92, H 6.39. Gef. C 80.71, H 6.61.

3-Allyl-3-phenyl-cumaranon-(2).

Es entsteht besonders leicht aus dem Kaliumsalz des 3-Phenyl-2-oxycumarons mit Allylbromid, in einer Ausbeute von 80%. Aus Alkohol krystallisiert es in flachen Prismen, die bei 68° schmelzen.

0.1836 g Sbst.: 0.5468 g CO₂, 0.0966 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₂. Ber. C 81.59, H 5.60. Gef. C 81.25, H 5.88.

5-Methyl-3-allyl-3-phenyl-cumaranon-(2).

Derbe Prismen aus Alkohol oder Ligroin. Schmp. 64°.

0.1885 g Sbst.: 0.5660 g CO₂, 0.1082 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₂. Ber. C 81.79, H 6.10. Gef. C 81.54, H 6.38.

3-Methyl-3-phenyl-4,5-benzocumaranon-(2).

Aus dem Kalium-enolat des Phenyl-[β-oxy-α-naphthyl]-essigsäure-lactons in alkohol. Lösung mit 1 Mol. Methyljodid durch halbstündiges Kochen. Ausbeute 90%. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmp. 119°.

Löslich in den üblichen organischen Solvenzien, besonders in der Wärme.

0.1855 g Sbst.: 0.5646 g CO₂, 0.0895 g H₂O.

C₁₉H₁₄O₂. Ber. C 83.18, H 5.14. Gef. C 83.01, H 5.36.

Das gleiche Cumaranon entsteht auch bei der Kondensation von β-Naphthol (14 g) und Atrolactinsäure (10 g) mit Hilfe von 73-proz. Schwefelsäure (40 g). Durchgeführt wurde sie durch 1/2-stdg. Erhitzen der Komponenten im siedenden Wasserbade und dann noch 10 Min. im Ölbade auf 130°. Das aus zwei Schichten bestehende Kondensat wurde noch warm in dünnem Strahl und unter Umrühren in kaltes Wasser gegossen. Von der am Boden des Gefäßes sich ansammelnden halbfesten Masse wurde dekantiert und diese wiederholt mit einer 3-proz. Sodalösung digeriert, worauf dieselbe fest wurde. Nach 2-maliger Umkrystallisation aus heißem Alkohol erhält man farblose Krystalle vom Schmp. 119°, die mit den oben beschriebenen Alkylierungsprodukten identisch sind (Misch-Schmelzpunkt).

3-Äthyl-3-phenyl-4.5-benzocumaranon-(2).

In gleicher Weise mittels Äthyljodids hergestellt. Flache Prismen vom Schmp. 143° aus Alkohol. Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, weniger leicht in kaltem Alkohol und Ligroin.

0.1872 g Sbst.: 0.5702 g CO₂, 0.0934 g H₂O

C₂₀H₁₆O₂. Ber. C 83.30, H 5.59. Gef. C 83.07, H 5.66.

3-Allyl-3-phenyl-4.5-benzocumaranon-(2).

Desgleichen mit Allylbromid. Die Umsetzung ist nach viertelstündigen Kochen vollständig. Farblose Prismen aus Alkohol. Schmp. 96°

0.1865 g Sbst.: 0.5727 g CO₂, 0.0930 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₂. Ber. C 83.97, H 5.36. Gef. C 83.75, H 5.54.

Die 3.3-disubstituierten Cumaranone reagieren mit Organomagnesiumverbindungen unter Aufrichtung der Carbonylgruppe. Es entstehen dabei α-Cumaranole, cyclische Halbacetale, deren OH-Gruppe sich durch eine große Beweglichkeit auszeichnet. Über diese interessante Körperklasse soll in einer demnächst folgenden Abhandlung berichtet werden.

395. L. Havestadt¹⁾ und R. Fricke: Über die Synthese einiger Dipeptide komplizierterer natürlicher Aminosäuren.

Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster.

(Eingegangen am 24. Oktober 1924.)

Unter den vielen bisher hergestellten Polypeptiden ist die Zahl der vor allem aus mehreren komplizierteren Aminosäuren aufgebauten Stoffe noch relativ klein, trotzdem gerade diese in ihren Reaktionen den Eiweißkörpern unzweifelhaft wesentlich näher stehen, als die aus einfachen aliphatischen Aminosäuren zusammengesetzten. Der Grund hierfür liegt offenbar in der schwierigeren Beschaffung und chemischen Handhabung der betreffenden Säuren.

Wir wandten unser Interesse zunächst solchen Dipeptiden zu, die Histidin, Asparaginsäure und Tyrosin enthielten, und stellten Alanyl-

¹⁾ Dissertat., Münster 1924.