

**402. Hermann Leuchs und Paul Sander:**  
**Über die Darstellung des [Benzo-*h*<sup>6</sup>-suberen-1-on]-2.2'-spirans.**  
**(Über Spirane, XII.)**

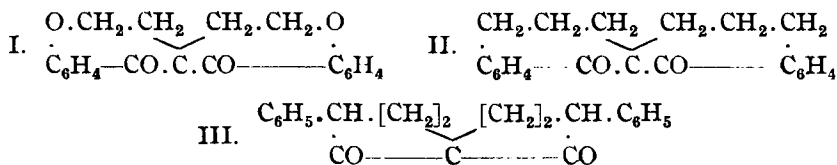
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. September 1925.)

Ein Spiran mit zwei Siebenringen konnte schon aus dem Di- $\beta$ -phenox- $\alpha$ -thyl-malonylchlorid<sup>1)</sup> durch Destillation mit Ferrichlorid gewonnen werden. Es hat die Formel I. Die niedrige Ausbeute von etwa 5% wurde dem Umstande zugeschrieben, daß der Katalysator zugleich weitgehend die Phenyl- $\alpha$ -ethergruppe spaltete. Es wurde daher ein besserer Verlauf bei der Synthese eines rein carbocyclischen Spirans aus 2 Siebenringen erwartet, wo eine solche Nebenreaktion ausgeschlossen ist.

Wir gingen von dem Di- $\gamma$ -phenpropyl-malonester, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, aus, der bei 56–57° schmilzt und den Sdp.<sub>13</sub> 262° hat. Seine Verseifung zur zweibasischen Säure erfolgte wie in ähnlichen Fällen nur schwierig, so daß trotz überschüssigen Alkalis stets auch der Halbesther, der in heißem Ligroin leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 86–87° bildet, gefaßt werden konnte. Bei allzu starker Einwirkung von Alkali besteht die Gefahr, daß sich Kohlendioxyd in größerem Maße abspaltet.

Die Di- $\gamma$ -phenpropyl-malonsäure, die in heißem Ligroin kaum löslich ist und bei 165–166° (unt. Zers.) schmilzt, wurde in das Säurechlorid verwandelt, das, mit 5–10% sublimiertem Eisenchlorid erhitzt, Chlorwasserstoff abspaltete. Das abdestillierte ölige Produkt gab mit Äther nur 1.5–2% Krystalle, die, aus Alkohol zu Nadeln umgelöst, bei 144° schmolzen. Bei der Mikro-analyse wurden Werte gefunden, die lediglich auf die erwartete Formel II stimmen. Eine isomere Formel III ist wenig wahrscheinlich. Der Verlauf der Synthese war also noch schlechter als bei der Bildung des anfangs



erwähnten heterocyclischen Spirans und wesentlich schlechter als bei den ähnlichen Spiranen aus Fünf- und Sechsringen, von denen das Bis-[1-hydrindon-2.2'-spiran]<sup>2)</sup> in einer Ausbeute von 55%, das Bis-[1-tetralon]-2.2'-spiran<sup>3)</sup> zu 75% und das [1-Hydrindon-1'-tetralon]-2.2'-spiran<sup>4)</sup> zu 57% erhalten werden konnten. Demnach scheint die spiran-artige Verknüpfung zweier Siebenringe die Neigung zu ihrer Bildung nicht zu erhöhen.

### Beschreibung der Versuche.

Mono- und Di- $\gamma$ -phenpropyl-malonester.

Zur Einführung des ersten Restes versetzte man eine Lösung von 1.15 g Natrium ( $\frac{1}{20}$  Mol.) in absol. Alkohol mit 16 g Malonester ( $\frac{1}{10}$  Mol.) und

<sup>1)</sup> B. 57, 1213 [1924].

<sup>2)</sup> B. 45, 189 [1912], 46, 2422 [1913].

<sup>3)</sup> B. 57, 1211 [1924].

<sup>4)</sup> B. 57, 1210 [1924].

10 g  $\gamma$ -Phenpropylbromid<sup>5)</sup> ( $\frac{1}{20}$  Mol.), worauf man 6 Stdn. kochte. Die gewöhnliche Aufarbeitung lieferte 10.8 g Ester<sup>6)</sup> vom Sdp.<sub>13</sub> 190—192° oder 77.5% der Theorie.

Eine ätherische Lösung von 10.8 g des monosubstituierten Esters nahm 1.03 g Natrium bis auf eine Spur auf. Man fügte 9.5 g Phenpropylbromid und 50 ccm Toluol zu, destillierte den Äther ab und kochte 4 Stdn. im Ölbad. Das Natriumsalz war dann fast völlig neutralisiert. Bei der Destillation der Ester unter 13 mm Druck gingen 4—4.5 g bei 140—240° über, hauptsächlich bei 170—190° (Ausgangs-Ester). Die Hauptfraktion siedete bei wiederholter Destillation scharf bei 262°. Die Ausbeute war 9.5 g oder 62% der berechneten. Das gelbliche dicke Öl erstarrte bald völlig zu derben Prismen, die aus 10 Tln. Alkohol farblos fielen.

Man trocknete im Exsiccator.

$C_{25}H_{32}O_4$  (396). Ber. C 75.77, H 8.08. Gef. C 75.66, H 8.07.

Der Ester schmilzt bei 56—57°. Er ist in Eisessig ziemlich leicht löslich, in Petroläther ziemlich schwer, in der Hitze leicht, in kaltem Alkohol schwer, sonst sehr leicht löslich.

#### Verseifung des Esters $C_{25}H_{32}O_4$ .

7.92 g Ester ( $\frac{2}{100}$  Mol.) kochte man in 50 ccm Alkohol 2 Stdn. mit 5.33 ccm 7.5-n. Kalilauge, verdampfte im Wasserbade und zog nach Zusatz von Bicarbonat unverseiften Ester mit Äther aus. Man behandelte ihn noch 1—2-mal in der gleichen Weise. Das so entstandene Gemisch von Säuren schüttelte man mit Chloroform aus und behandelte dessen Rückstand mit Ligroin bei 100°. Man erhielt als unlöslich: 2.2 g Di-phenpropyl-malonsäure (ber. 6.8 g), die bei 160—164° unter Zersetzung schmolz, noch etwas davon aus dem Filtrat durch Einengen, und weiter durch Abkühlen als in warmem Ligroin leicht löslichen Stoff 2.4 g einer Säure, die bei 86—87° schmolz und bei 160° Kohlendioxyd verlor (ber. 7.4 g).

Man löste sie aus heißem Ligroin zu verfilzten Nadeln um, die bei 78° und 15 mm nichts verloren.

$C_{23}H_{26}O_4$  (368). Ber. C 75.00, H 7.60,  $(OC_2H_5)$  12.23.

Gef. „ 74.84, „ 7.62, „ 11.93.

Demnach liegt der Halbester der Di-phenpropyl-malonsäure vor. Er ist in allen organischen Mitteln mit Ausnahme von kaltem Petroläther sehr leicht löslich. Kaliumbicarbonat nimmt ihn zunächst auf, dann krystallisiert das Salz. Das Natriumsalz fällt nicht gut aus. Zur völligen Verseifung erhitzte man 3.06 g Halbester mit 33 ccm *n*-Kalilauge (4 Mol.) 6 Stdn. auf 100°. Die Aufarbeitung wie zuvor lieferte 1.65 g zweibasische Säure (ber. 2.83 g), während aus dem Ligroin 0.8 g Halbester krystallisierten.

<sup>5)</sup> Es wurde durch 5-stdg. Erhitzen des  $\gamma$ -Phenpropyl-phenyläthers mit 2.5 Vol. Eisessig-Bromwasserstoffsäure von 30% auf 100° im Rohr gewonnen: aus 22 g 16 g vom Sdp.<sub>14</sub> 115° (B. 43, 2842 [1910]; Sdp.<sub>17</sub> 118—119°). Der Äther war aus 1 Mol. Bromphenetol und 1.5 Mol. Benzyl-magnesiumchlorid durch 3-tägiges Kochen in Xylol dargestellt und durch Fraktionieren isoliert worden. Sdp.<sub>14</sub> 180—185°. Er erstarrte bei —15° zu feinen Nadeln, die bei —10° in Petroläther schwer löslich waren und bei 10—15° wieder flüssig wurden. Nach B. 43, 2842 [1910] soll der Äther bei Abkühlung nicht erstarren.  $C_{15}H_{16}O$  (212). Ber. C 84.90. Gef. C 84.68.

<sup>6)</sup> B. 45, 387 [1912]: Sdp. 189—194° (13 mm); Ausbeute 60%.

Für die Analyse löste man die Disäure aus 15 ccm Chloroform unter Einengen auf 4 ccm zu langen Prismen um, die bei 100° und 15 mm nichts verloren.

$C_{21}H_{24}O_4$  (340). Ber. C 74.10, H 7.06. Gef. C 73.68, H 7.02.

Die Di- $\gamma$ -phenpropyl-malonsäure sintert, schnell erhitzt, bei 160° und schmilzt bei 165–166° unter Abgabe von Kohlendioxyd. Sie ist in Äther, Aceton, gewöhnlichem Alkohol leicht löslich, in Eisessig ziemlich leicht, schwer in heißem Benzol.

#### Bis-benzo- $\Delta^6$ -suberen-1-on-2,2'-spiran.

1 g Di-phenpropyl-malonsäure wurde in 10 ccm Chloroform mit 2 g Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid verwandelt. Nach dem Vertreiben des Chloroforms und Oxychlorids im Vakuum bei 100° fügte man 0.1 g sublimiertes Eisenchlorid zu und steigerte die Temperatur langsam auf 150°. Dann destillierte man schnell im Vakuum aus einem Bade von 300° bis 350°. Das übergegangene gelbe Öl gab beim Anreiben mit Äther 0.015 bis 0.02 g Krystalle. Sie lösten sich schwer in Äther. Man krystallisierte sie aus absol. Alkohol zu feinen, gelblichen Nadeln um, die bei 142–144° schmolzen und bei 100° nichts verloren.

3.200 mg Sbst.: 9.648 mg  $CO_2$ , 2.167 mg  $H_2O$ . — 1.81 mg Sbst.: 5.456 mg  $CO_2$ , 1.237 mg  $H_2O$ .

$C_{21}H_{20}O_2$  (304). Ber. C 82.90, H 6.58. Gef. C 82.23, 82.21, H 7.50, 7.58.

Der zu hohe Wert für H ist wohl Analysenfehlern zuzuschreiben, zumal bei einem anderen Paar von Mikro-Analysen für H 6.93 und 6.8% gefunden wurden, bei allerdings schlechteren C-Werten.

Größere Ausbeuten an Spiran zu erhalten, gelang nicht, weder durch Nachbehandlung des öligen Anteils mit Eisenchlorid noch durch Kochen des Malonylchlorids mit Aluminiumchlorid in Petroläther.

### 408. Arno Müller: Zur Kenntnis der Bildung von Cumarinen aus Citronensäure und Phenolen.

(Eingegangen am 9. September 1925.)

4,7-Dimethyl-cumarin<sup>1)</sup> ist zuerst von Fries und Klostermann<sup>2)</sup> nach der v.-Pechmannschen Methode aus *m*-Kresol und Acetessigester erhalten worden; in besserer Ausbeute später von Simonis und Harnisch<sup>3)</sup>.

Dasselbe Cumarin entsteht nun auch direkt aus der Citronensäure, *m*-Kresol und Schwefelsäure, wie zufällig bei Versuchen, deren Ziel in anderer Richtung lag, beobachtet wurde. Diese Reaktion bildet also gewissermaßen ein Analogon zu der Feststellung von Wittenberg<sup>4)</sup>, der aus Resorcin und Citronensäure das von ihm benannte „Resocyanin“ synthetisierte, welches aber später durch richtige Verfolgung des Reaktionsmechanismus durch v. Pechmann und Burton<sup>5)</sup> als 4-Methyl-umbelliferon erkannt wurde, und das durch Kondensation eines Zerfallsproduktes der Citronensäure, nämlich Aceton-dicarbonensäure, mittels Resorcins zunächst die Umbelliferon-essigsäure ergab, die beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter  $CO_2$ -Abspaltung glatt in 4-Methyl-umbelliferon überging.

<sup>1)</sup> In der Literatur des öfteren als 2,4-Dimethyl-cumarin bezeichnet.

<sup>2)</sup> B. **39**, 871 [1906]. <sup>3)</sup> Harnisch, Dissertat., Berlin-Univ. 1911.

<sup>4)</sup> J. pr. [2] **24**, 125 [1884]. <sup>5)</sup> A. **261**, 153 [1891].