

422. F. Arndt und B. Eistert: Über 4.6-Diphenyl-cumalin.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 25. August 1925.)

Bekanntlich entsteht¹⁾ durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Acetessigester die „Isodehydracetsäure“, d. h. 4.6-Dimethyl-cumalin-5-carbonsäure, welche durch nachträgliche Entcarboxylierung in 4.6-Dimethyl-cumalin überführt werden kann. Engelmann²⁾ versuchte, diese Reaktion auf Benzoyl-essigester zu übertragen, erhielt dabei aber nur freie Benzoyl-essigsäure. Diese Erfahrung machten auch wir, wenn ein größerer Überschuß an Schwefelsäure verwendet wurde; anders dagegen, wenn nur die gleiche Gewichtsmenge Schwefelsäure längere Zeit auf Benzoyl-essigester in der Kälte einwirkt. Letztere Vorschrift wurde uns durch freundliche Privatmitteilung von Hrn. F. Feist übermittelt, der das dabei entstehende Produkt zuerst gefunden, aber auf Grund von Schmelzpunkt, Analyse und Fluorescenz der Schwefelsäure-Lösung für α, α' -Diphenyl-pyron gehalten, jedoch nicht weiter untersucht hatte und uns für unsere Pyron-Arbeiten eine bequeme Darstellungsweise für Diphenyl-pyron übermitteln wollte, wofür ihm auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Indessen ist das Produkt, welches sich bei der genannten Reaktion, neben Acetophenon und anderen Nebenprodukten, bildet, nicht Diphenyl-pyron, sondern das bisher unbekannte isomere 4.6-Diphenyl-cumalin; es unterscheidet sich von Diphenyl-pyron u. a. durch viel geringere Löslichkeit in Alkohol und vor allem durch völliges Fehlen von basischen Eigenschaften. Sein 2-Thioderivat ist orangerot, verändert sich beim Erhitzen nicht und gibt mit Hydroxylamin kein Oxim, alles im Gegensatz zum 4-Thio-diphenyl-pyron.

Die Einwirkung von Brom auf Diphenyl-cumalin führt, wiederum im Gegensatz zum Diphenyl-pyron, sofort zu Substitution, gleichzeitig aber auch zu Addition von Brom; das addierte Brom wird jedoch leicht wieder abgegeben, und man erhält schließlich 3-Monobrom-4.6-diphenyl-cumalin, welches mit verd. Alkali in das bekannte 2.4-Diphenyl-furan³⁾ übergeht. Durch diesen Übergang in die Furan-Reihe, der für viele 3-Brom-cumaline charakteristisch ist, kann die Konstitution des Grundstoffes als Diphenyl-cumalin als erwiesen gelten.

Die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Benzoyl-essigester verläuft also ganz analog wie die auf Acetessigester, nur mit dem Unterschied, daß die Entcarboxylierung schon in der ersten Reaktionsphase eintritt.

Beschreibung der Versuche.**4.6-Diphenyl-cumalin.**

20 g Benzoyl-essigester werden mit 20 g reiner konz. Schwefelsäure in einem mit Capillarverschluß versehenen Gefäß bei Zimmertemperatur unter täglichem Durchschütteln stehen gelassen, bis sich eine tiefgrüne, viscose oder halbfeste Masse gebildet hat, die beim Schütteln keine Gasblasen mehr entwickelt; Versuchsdauer je nach Temperatur 2–4 Wochen. Bei Eingießen in Eiswasser wird eine gelbe, krystallinische Ausscheidung erhalten, die mit mehr oder weniger Öl (hauptsächlich Acetophenon) durch-

¹⁾ A. Hantzsch, A. **222**, 1 [1884].²⁾ A. **231**, 70 [1885].³⁾ Engler und Dengler, B. **26**, 1447 [1893].

setzt ist; sie wird mit etwas kaltem Methylalkohol von dem Öl befreit und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute wechselt etwas; bestenfalls 4–5 g. Schwach gelbliche Blättchen, Schmp. 138–138.5° (Diphenylpyron 139–140°; Misch-Schmp. 110°). Wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol, leicht in Chloroform. Lösung in konz. Schwefelsäure gelb mit blauer Fluorescenz (Diphenylpyron violette Fluorescenz).

0.0454, 0.0324 g Subst. in 0.2246, 0.1000 g Campher: $\Delta = 32^\circ, 50^\circ$.

$C_{17}H_{12}O_2$. Ber. C 82.2, H 4.9, M. 248. Gef. C 82.2, H 4.7, M 252, 259.

2-Thio-4.6-diphenyl-cumalin.

Aus Diphenyl-cumalin wie früher⁴⁾ für 4-Thio-diphenyl-pyron beschrieben, aber 3 Stdn. kochen. Aus Alkohol orangefarbene, längliche Blättchen, Schmp. 121–122°. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 180° wurde der Stoff unverändert zurückerhalten, ebenso nach Behandeln mit Hydroxylamin in der für 4-Thio- und Dithio-diphenyl-pyron beschriebenen Weise.

$C_{17}H_{12}OS$. Ber. C 77.2, H 4.6, S 12.1. Gef. C 77.0, H 4.5, S 12.1.

Einwirkung von Brom auf 4.6-Diphenyl-cumalin: Beim Versetzen einer Chloroform-Lösung von Diphenyl-cumalin mit einer solchen von 4 oder mehr Atomen Brom entweicht nach kurzer Zeit reichlich Bromwasserstoff; gleichzeitig oder nach einigem Stehen scheiden sich derbe, orangefarbene Krystalle ab. Diese geben an der Luft sofort Brom ab und färben sich dabei zunächst dunkelrot, dann wieder orange. Das so erhaltene Produkt löst sich in heißem Benzol und scheidet sich in der Kälte teilweise in orangegelben Nadeln wieder aus, reichlicher bei Zusatz von etwas Brom.

Das gleiche Produkt erhält man beim Versetzen der Benzol-Lösung des unten beschriebenen 3-Brom-diphenyl-cumalins mit Brom; es scheint sich um ein 5.6-Dibrom-additionsprodukt des 3-monobromierten Diphenyl-cumalins zu handeln, doch wurden die Brom-Werte, infolge der auch bei ihm nicht zu vermeidenden Brom-Abgabe an der Luft, erheblich zu niedrig gefunden (42.9% statt 49.3%). Bei 40–50° färbt der Stoff sich dunkelrot, bei 80–90° wieder gelb und schmilzt unscharf bei 126°.

Ob das aus Diphenyl-cumalin in Chloroform mit Brom primär entstehende Produkt noch brom-reicher ist, ließ sich nicht sicher entscheiden.

3-Brom-4.6-diphenyl-cumalin.

Bildet sich aus seinen eben erwähnten Brom-Additionsprodukten bei Berührung mit Alkohol oder beim Stehen im Vakuum über Alkalihydroxyd. Aus Alkohol schwach grünlichgelbe, seidenglanzende Nadeln, Schmp. 130°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie beim Diphenyl-cumalin.

$C_{17}H_{11}O_2Br$. Ber. C 62.4, H 3.4, Br 24.4. Gef. C 62.6, H 3.6, Br 24.3.

Übergang in 2.4-Diphenyl-furan.

0.5 g 3-Brom-diphenyl-cumalin wurden mit einem Gemisch von 25 ccm Alkohol und 20 ccm 2-n. Natronlauge erwärmt, wobei unter schwacher Braunfärbung schnell alles in Lösung ging; hier findet also die Ringöffnung und wahrscheinlich schon die Bildung von Diphenyl-furan-carbonsäure statt, die als Alkalisalz in Lösung bleibt. Bei weiterem Erwärmen schied sich plötzlich eine ölige Trübung aus (Entcarboxylierung), vollständiger nach Eingießen in Wasser; die Ausscheidung krystallisierte bald und wurde aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Das Produkt war halogen-frei und zeigte

⁴⁾ B. 57, 1909 [1924].

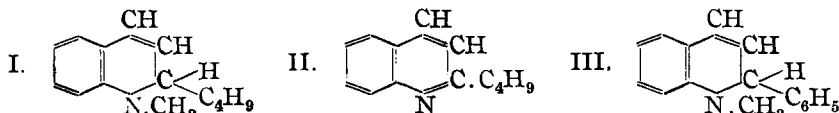
alle von Engler und Dengler für 2.4-Diphenyl-furan angegebenen Eigenschaften: Farblose, bläulich fluoreszierende, anthracen-ähnliche Blättchen, Schmp. 110° (Engler und Dengler: 109°), intensiv blau fluoreszierende Lösung in konz. Schwefelsäure, beim Stehen der alkoholischen Lösung allmählich Ausscheidung eines farblosen, amorphem Niederschlages.

**423. Jakob Meisenheimer, Erwin Stotz und Karl Bauer:
Über die Einwirkung von Isobutyl- und Phenyl-magnesiumhalogeniden
auf Chinolin-jodmethylat.**

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

(Eingegangen am 16. September 1925).

In der 3. Mitteilung¹⁾ ist nachgewiesen, daß das 1-Methyl-2-propyl-tetrahydrochinolin nicht, wie M. Freund und E. Keßler²⁾ angeben, in zwei stereoisomeren Formen auftritt, sondern daß die beiden von Freund und Keßler als Stereoisomere beschriebenen Verbindungen in Wirklichkeit sich durch eine CH₂-Gruppe in ihrer Zusammensetzung unterscheiden. In analoger Weise hat in der vorliegenden Untersuchung nun auch die vermeintliche Isomerie bei den entsprechenden Isobutylverbindungen ihre Aufklärung gefunden. Bei der Einwirkung von Isobutyl-magnesiumbromid auf Chinolin-jodmethylat entsteht zunächst 1-Methyl-2-isobutyl-1.2-dihydrochinolin (I), welches im Vakuum unzersetzt überdestilliert, beim Kochen unter gewöhnlichem Druck aber Methan abspaltet unter Übergang in 2-Isobutyl-chinolin (II). Durch Reduktion lassen sich beide Stoffe in die zugehörigen Tetrahydroverbindungen umwandeln; diese beiden Tetrahydro-chinoline sind die vermeintlichen



Stereoisomeren von Freund und Keßler. Der Irrtum ist auch in diesem Falle dadurch veranlaßt, daß die genannten Autoren es übersahen, daß bei der Destillation von I unter gewöhnlichem Druck teilweise Methan-Abspaltung eintritt.

Das 1-Methyl-2-isobutyl-1.2-dihydrochinolin (I) bildet genau wie die entsprechende Propylverbindung ein sehr unbeständiges gelbes Pikrat. Um die Umwandlungen der Pikrate der 1.2-Dihydrochinoline, deren Aufklärung uns früher nur zum Teil gelungen war³⁾, besser studieren zu können, haben wir auch noch das 1-Methyl-2-phenyl-1.2-dihydrochinolin (III)⁴⁾ in unsere Betrachtungen einbezogen. Dieses gleicht in vieler Hinsicht den anderen bisher untersuchten, am Stickstoff methylierten 1.2-Dihydrochinolinen: So verwandelt es sich beim Kochen

¹⁾ J. Meisenheimer und M. Schütze, B. 56, 1353 [1923].

²⁾ J. pr. [2] 98, 233 [1918].

³⁾ G. Heller hat sich schon vor uns mit diesen Pikraten beschäftigt, was uns früher entgangen war; Hr. Heller hat uns freundlichst darauf aufmerksam gemacht; vergl. B. 47, 2900 [1914], 51, 437 [1918].

⁴⁾ M. Freund, B. 37, 4668 [1904].