

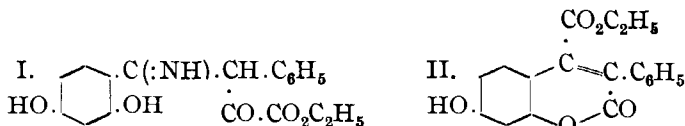
Aktionskonstanten theoretisch noch nicht zu deuten. Die bisherigen theoretischen Vorstellungen, z. B. die Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten, nehmen, wie gesagt, ihrer ganzen Anlage entsprechend, auf ihn keine Rücksicht. Um weiter zu kommen, ist es unbedingt nötig, den Einfluß der Aktionskonstanten auf die Geschwindigkeitskonstante zu erkennen und ihren Anteil vom Anteil der Aktivierungs-Energie zu trennen. Man sollte deshalb künftighin sich bei kinetischen Untersuchungen nicht auf die Messung der Konstanten bei einer Temperatur beschränken, sondern die kleine Mühe nicht scheuen, sie bei zwei oder noch besser drei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln.

**323. W. Borsche: Studien über die Synthese von Phenolketonen nach Hoesch, III.: W. Borsche und J. Niemann: Über die Kondensation von Phenyl-cyan-brenztraubensäure-ester mit mehrwertigen Phenolen.**

[Aus d. Chem. Institut d. Univers. Frankfurt a. M.]

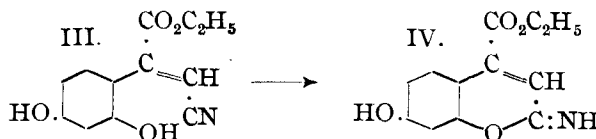
(Eingegangen am 1. Juli 1929.)

Der leicht zugängliche Phenyl-cyan-brenztraubensäure-äthylester,  $C_6H_5.CH(CN).CO.CO_2C_2H_5$ , ist ein Derivat des Benzylcyanids. Er sollte sich deshalb ebenso wie dieses nach Hoesch mit mehrwertigen Phenolen der Resorcin-Gruppe zu Phenol-ketiminen vom Typus I zusammensetzen lassen.



Borsche und Baur haben diese Synthese von einigen Jahren durchzuführen versucht<sup>1)</sup>. Die Vereinigung von Phenyl-cyan-brenztraubensäure-ester und Resorcin gelang ihnen aber erst, als sie an Stelle von Äther Eisessig als Lösungsmittel anwandten, und führte dann zu einem Stoff  $C_{18}H_{14}O_5$ , den wir jetzt als Phenyl-3-oxy-7-cumarin-carbonsäure-4-äthylester (II) erkannt haben. Denn als wir ihn methylierten, das Methylierungsprodukt  $C_{16}H_{16}O_5$  verseiften und die Säure  $C_{17}H_{12}O_5$  destillierten, erhielten wir einen Stoff  $C_{16}H_{12}O_3$ , der sich mit dem vor kurzem von W. Baker<sup>2)</sup> beschriebenen Phenyl-3-methoxy-7-cumarin als identisch erwies.

Phenyl-cyan-brenztraubensäure-äthylester reagiert also unter den von uns angewandten Bedingungen nicht nach Hoesch als substituiertes Benzylcyanid, sondern kondensiert sich als  $\beta$ -Ketonsäurenitril mit Resorcin zunächst zu  $\beta$ -Carbäthoxy-2.4-dioxy-zimtsäurenitril (III), das sich dann über das Imino-lacton IV in das zugehörige Cumarin verwandelt:



<sup>1)</sup> siehe H. Baur, Über die Synthese einiger neuer Phenol-ketone, Dissert., Göttingen 1925.

<sup>2)</sup> C. 1928, I 701.

Die Reaktion entspricht der Bildung von Phenyl-4-cumarinen aus Cyanaceto-benzolen  $\text{Ar}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$  und Phloroglucin<sup>3)</sup>. Wir haben sie auch mit Orcin und Phloroglucin durchgeführt und im Zusammenhang damit festgestellt, daß nicht nur  $\beta$ -Ketonsäurenitrile, sondern auch  $\beta$ -Keton-säure-ester sich mit Resorcinen durch Eisessig-Chlorwasserstoff ebenso gut zu Cumarinen kondensieren lassen wie durch Schwefelsäure.

### Beschreibung der Versuche.

I. Phenyl-3-oxy-7-cumarin-carbonsäure-4-äthylester,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (II).

Eine Lösung von 6 g Phenyl-cyan-brenztraubensäure-äthylester und 3 g Resorcin in 250 ccm Eisessig wird bei Zimmer-Temperatur mit Chlorwasserstoff gesättigt. Dann fügt man 2 g Chlorzink hinzu und leitet noch 2 Stdn. bei 50° Chlorwasserstoff ein. Am nächsten Tage wird das Cumarin aus der Reaktionsflüssigkeit, die sich inzwischen tief rotbraun gefärbt hat, durch 700 ccm Wasser gefällt und nach völliger Abscheidung, die erst nach einigen Stunden beendet ist, durch Krystallisation aus verd. Methanol gereinigt. Es setzt sich daraus in gelben, verfilzten Nadeln ab, die 1 Mol. Wasser enthalten und bei 190—191° schmelzen. Der wasser-freie Ester ist beinahe farblos.

2.430 mg Stbst. (exsiccator-trocken): 5.850 mg  $\text{CO}_2$ , 1.050 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.105 mg Stbst. (exsiccator-trocken): 2.115 mg AgJ.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 65.83, H 4.91,  $\text{OC}_2\text{H}_5$  13.73. Gef. C 65.68, H 4.83,  $\text{OC}_2\text{H}_5$  13.07.  
0.0397 g Stbst. verloren im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei 110°: 0.0022 g.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  5.49. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  5.54.

Phenyl-3-oxy-7-cumarin-carbonsäure-4,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5$ .

3.1 g des Esters werden 4 Stdn. mit 10 ccm Methanol + 20 ccm *n*-Kalilauge gekocht, eingengt und mit verd. Salzsäure gefällt. Die Säure krystallisiert aus verd. Methanol mit 1 Mol. Wasser in gelben Plättchen und schmilzt bei 300—301°.

2.755 mg Stbst. (exsiccator-trocken): 6.450 mg  $\text{CO}_2$ , 1.085 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3684 g Stbst. verloren im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei 110°: 0.0215 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 63.97, H 4.04,  $\text{H}_2\text{O}$  6.00. Gef. C 63.87, H 4.40,  $\text{H}_2\text{O}$  5.85.

Die thermische Zersetzung der Säure verlief so wenig glatt, daß wir es vorzogen, den Konstitutions-Beweis mit Hilfe ihres Methyläthers zu führen.

Phenyl-3-methoxy-7-cumarin-carbonsäure-4,  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_5$ , und  
Phenyl-3-methoxy-7-cumarin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ .

a) Phenyl-3-methoxy-7-cumarin-carbonsäure-äthylester: Aus 3.1 g Phenyl-oxy-cumarin-carbonsäure-ester und 200 ccm ätherischer Diazo-methan-Lösung. Gelbliche Blättchen (aus Methanol), Schmp. 123 bis 124°.

2.825 mg Stbst. (exsiccator-trocken): 7.270 mg  $\text{CO}_2$ , 1.290 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_6$ . Ber. C 70.36, H 4.98. Gef. C 70.21, H 5.11.

b) Phenyl-3-methoxy-7-cumarin-carbonsäure-4: Aus 1.6 g Ester durch 4-stdg. Kochen mit 10 ccm Methanol + 10 ccm *n*-Kalilauge.

<sup>3)</sup> Sonn, B. 51, 821, 1829 [1918].

Die Säure ist ziemlich schwer in Methanol löslich und krystallisiert daraus in gelben Nadeln vom Schmp. 288°. Sie wurde exsiccator-trocken analysiert.

2.550 mg Sbst.: 6.455 mg CO<sub>2</sub>, 0.965 mg H<sub>2</sub>O. — 4.130 mg Sbst.: 3.315 mg AgJ.  
C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 68.90, H 4.09, OCH<sub>3</sub> 10.47. Gef. C 69.06, H 4.24, OCH<sub>3</sub> 10.61.

c) Phenyl-3-methoxy-7-cumarin: 0.3 g der Säure wurden in einem kleinen Schwertkolben mit tiefem Ansatz eingeschmolzen und langsam überdestilliert. Dabei blieb etwas Kohle zurück. Das Destillat war tiefrot gefärbt und erstarrte größtenteils krystallin. Es wurde mit wenig heißem Methanol herausgelöst und setzte sich daraus beim Erkalten in farblosen Nadeln ab<sup>4)</sup>, die nach mehrfachem Umkrystallisieren bleibend bei 124° schmolzen. Misch-Schmelzpt. mit einem nach Bakers Vorschrift gewonnenen Vergleichspräparat unverändert.

2.740 mg Sbst.: 7.685 mg CO<sub>2</sub>, 1.250 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.15, H 4.80, Gef. C 76.48, H 5.10.

Ein Versuch, Phenyl-cyan-brenztraubensäure-ester und Resorcin nach v. Pechmanns Verfahren durch konz. Schwefelsäure zu Phenyl-oxy-cumarin-carbonsäure-ester zu kondensieren, lieferte uns neben einem amorphen Harz nur die bei 154—155° schmelzende Phenyl-brenztraubensäure.

## II. Methyl-5(?)-phenyl-3-oxy-7(?)-cumarin-carbonsäure-4-äthylester, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>.

Aus 1.25 g Orcin + 2.2 g Phenyl-cyan-brenztraubensäure-ester in 80 ccm Eisessig unter denselben Bedingungen wie vorher. Aus verd. Methanol fast farblose Kryställchen vom Schmp. 231°.

2.670 mg Sbst. (exsiccator-trocken): 6.915 mg CO<sub>2</sub>, 1.245 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 70.37, H 4.97. Gef. C 70.65, H 5.22.

## III. Phenyl-3-dioxy-5.7-cumarin-carbonsäure-4-äthylester, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>.

Aus 2.5 g Phloroglucin + 4.3 g Phenyl-cyan-brenztraubensäure-ester in 150 ccm Eisessig wie I). Aus verd. Methanol gelblichweiße Kryställchen, die sich bei 298° zersetzen.

2.780 mg Sbst. (exsiccator-trocken): 6.740 mg CO<sub>2</sub>, 1.090 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 66.24, H 4.33. Gef. C 66.14, H 4.39.

Nach dem gleichen Verfahren haben wir aus 3.9 g Acetessigester + 3.3 g Resorcin in 70 ccm Eisessig 5 g (94% d. Th.) Methyl-4-oxy-7-cumarin erhalten.

<sup>4)</sup> Die Mutterlaugen davon enthielten den roten Farbstoff und zeigten namentlich nach dem Verdünnen prachtvolle violette Fluoreszenz.