

Stearinsäure. Dagegen der saure Azofarbstoff Ponceau 2 R, der zwei Sulfogruppen enthält und z. B. der saure Nitrofarbstoff Naphtolgelb mit einer Sulfogruppe verfärben den geschmolzenen Harnstoff.

Die Methode kann nur als eine mikrochemische Methode Anwendung finden, denn bei grösseren Farbstoffmengen werden beide Flüssigkeiten verfärbt.

Die Bedeutung der Methode liegt besonders darin, dass auch die an anorganische Substrate gebundenen Farbstoffe sich ebenso auf ihren Aciditätscharakter prüfen lassen. Schliesslich möge nicht unerwähnt gelassen werden, dass das Prinzip dieser Methode auch zur Trennung eines Farbstoffgemisches verwendet werden kann.

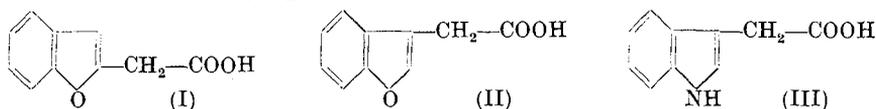
Prag, P. O. Box 56.

111. Synthèse de l'acide coumarone-3-carbonique et de l'acide coumaronyl-3-acétique

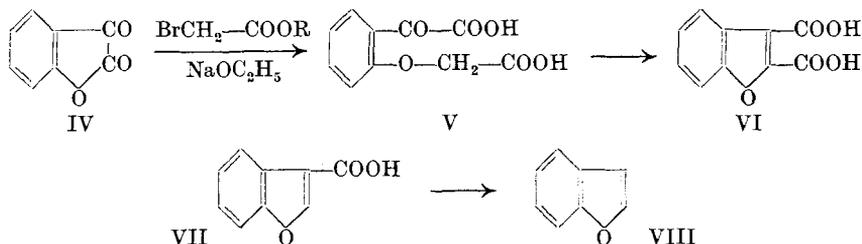
par Valentine Titoff, H. Müller et T. Reichstein.

(8. VI. 37.)

C'est une proposition de *K. V. Thimann*, qui nous a conduit à entreprendre le présent travail. Il a trouvé¹⁾ que l'acide coumaronyl-2-acétique (I) a une certaine influence sur la croissance des plantes (allongement des cellules) et il entreprit de déterminer si l'isomère (II) n'avait pas une plus grande activité puisqu'il ne diffère de l'hétéroauxine (III) de *Kögl* que par l'atome hétéro.



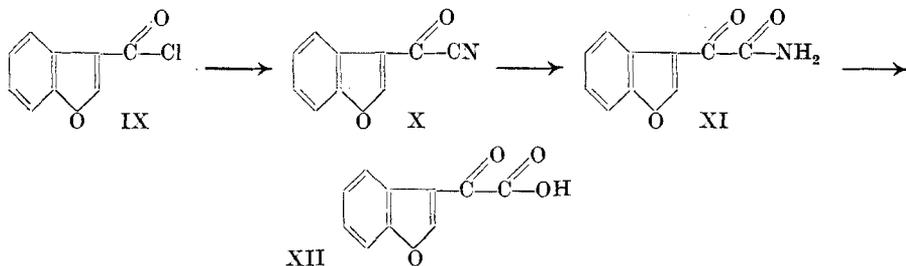
Nous avons essayé de faire la synthèse de cet acide d'une manière analogue à celle de l'isomère α (I)²⁾. Pour cela il s'agissait tout d'abord de préparer l'acide coumarone-3-carbonique (VII), ce qui était possible par la méthode suivante:



¹⁾ *Kenneth V. Thimann*, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam Proc. **38**, 896 (1935); C. **1936**, I, 795. ²⁾ *T. et I. Reichstein*, Helv. **13**, 1275 (1930).

La coumarane-dione (IV), facilement obtenue à partir de l'isatine, est traitée par de l'éther bromo-acétique en présence d'alcoolate de sodium, et le mélange d'éthers obtenu saponifié. On obtient ainsi l'acide o-oxalo-phénoxy-acétique (V). Sa cyclisation (qui peut être réalisée par exemple en traitant son éther diméthylque avec du sodium) donne l'acide coumarone-2,3-dicarbonique (VI). Par décarboxylation partielle on obtient l'acide coumarone-3-carbonique (VII) cherché. La formule (VII) se déduit du fait que l'acide obtenu est différent de l'acide coumarone-2-carbonique, connu, et que par décarboxylation complète (par la méthode de *Johnson* et collaborateurs¹⁾ il donne le coumarone (VIII). Le détachement des groupes carboxyliques dans le noyau furanique du coumarone suit donc la même loi que dans la série des furanes simples où les groupes carboxyliques en position α sont aussi éliminés plus facilement que ceux en position β ²⁾. Le rendement de la cyclisation de (V) est beaucoup plus fort si on chauffe le produit avec de l'acétate de sodium et de l'anhydride acétique, c'est à dire dans les conditions de la synthèse des coumarones de *Rössing*³⁾. On obtient alors peu de (VI), mais en plus grande partie immédiatement du (VII).

A partir de (VII) nous avons ensuite essayé de préparer (II) par la méthode suivante, qui, dans la série α , avait conduit au but⁴⁾. A partir du chlorure (IX) nous avons pu préparer le cyanure (X) et



à partir de celui-ci, en passant par l'amide (XI), l'acide coumaronyl-3-glyoxylique libre (XII). Mais tous les essais de réduction du groupe céto échouèrent, de même, il nous fut impossible de transformer l'acide (XII) en aldéhyde avec de l'aniline, ce qui est facile dans la série α . Il semble que le noyau furanique du coumarone est détruit par ces divers traitements, tandis qu'il est plus stable lorsqu'il est substitué en position α .

L'allongement de la chaîne réussit cependant facilement par l'élégante méthode de *Arndt et Eistert*⁵⁾. A partir du chlorure (IX)

¹⁾ *Shepard, Winslow, Johnson, Am. Soc.* **52**, 2083 (1930).

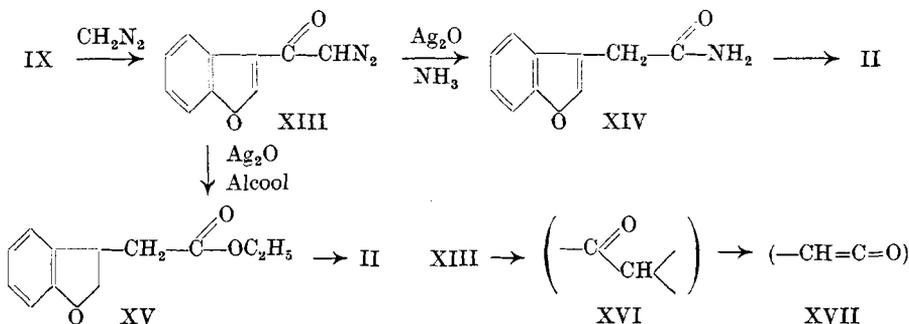
²⁾ *Reichstein, Zschokke, Helv.* **14**, 1275 (1931); **15**, 268 (1932).

³⁾ *B.* **17**, 3000 (1884).

⁴⁾ *T. et I. Reichstein, Helv.* **13**, 1275 (1930).

⁵⁾ *B.* **68**, 200 (1935).

on prépare d'abord avec du diazométhane la diazo-cétone (XIII). Les auteurs nommés donnent trois modifications pour transformer des diazo-cétones en acides homologues, en passant par l'amide, l'anilide ou l'éther. Dans notre cas la dernière est de beaucoup la meilleure. Ceci correspond aux observations faites par *Préobrashenski* et ses collaborateurs¹⁾ qui ont employé cette réaction avec succès pour la préparation de la pilocarpine et de ses isomères. Pour comprendre la marche de cette réaction on peut se représenter que la



diazo-cétone se décompose sous l'action de l'argent et donne le radical (XVI) qui par transposition donne le cétène (XVII). Ce dernier additionne ensuite de l'ammoniac, de l'aniline ou de l'alcool, suivant le produit employé comme solvant. Avec de l'ammoniac nous n'avons obtenu que des traces de l'amide (XIV). Avec de l'alcool l'éther (XV) se forme avec un très bon rendement. Les deux produits donnent le même acide (II) par saponification. M. K. V. *Thimann* a fait des essais biologiques provisoires avec cet acide sur quelques plantes. Il a trouvé une activité sur quelques-unes d'entre elles qui cependant n'est pas plus grande que celle de l'isomère (I).

Partie expérimentale.

Coumarane-dione.

Nous avons employé la méthode de *Baeyer et Fritsch*²⁾ avec quelques modifications: On dissout 100 gr. d'isatine dans 375 cm³ de soude caustique (2-n.), on y ajoute 47 gr. de nitrite de sodium et verse goutte à goutte la solution refroidie dans un litre d'acide sulfurique (2-n.) maintenu entre 0 et 5° par un mélange réfrigérant. Pour régulariser la réaction on peut employer un brasseur mécanique. Ensuite on chauffe lentement à 60° et l'azote se dégage. Après refroidissement, on filtre les goudrons formés. La solution claire est épuisée 10 fois par des quantités copieuses d'éther. La solution éthérée est séchée

¹⁾ A. M. Poljakowa, W. A. Préobrashenski et N. A. Préobrashenski, B. 69, 1314 (1936).

²⁾ B. 17, 973 (1884).

avec du sulfate de sodium et évaporée. On obtient une huile brune, qui contient l'acide *o*-oxy-phényl-glyoxylique. En distillant cette huile au grand vide l'eau se dégage et on obtient par cyclisation la coumarane-dione qui distille sous 1 mm environ à 120° et se solidifie bientôt. Pour purifier on recristallise dans le benzène absolu ou dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole (p. d'éb. 70—80°). On obtient 32 gr. de coumarane-dione sous forme de cristaux jaunes, p. de f. 54°.

Acide o-oxalo-phénoxy-acétique (V).

Dans un ballon de 2 litres à 3 ouvertures on dissout 30 gr. de coumarane-dione dans 100 cm³ d'alcool absolu. On adapte un brasseur mécanique, un réfrigérant ascendant et un entonnoir à robinet. On ajoute la quantité d'eau théorique pour revenir à l'acide *o*-oxy-phényl-glyoxylique, c'est à dire 3,6 cm³, puis 67,5 gr. de bromo-acétate d'éthyle. On chauffe au bain-marie à l'ébullition en brassant énergiquement, et on ajoute goutte à goutte une solution de 27,6 gr. de sodium dans 350 cm³ d'alcool absolu. Chaque nouvelle goutte donne une coloration rouge qui disparaît rapidement. On voit peu à peu se former un précipité blanc de bromure de sodium. L'opération doit être conduite lentement pour que le mélange reste toujours jaune pâle. Après l'addition de l'éthylate on brasse encore à la même température pendant ½ heure. Puis on ajoute 200 cm³ d'eau, évapore l'alcool, acidifie par un excès d'acide chlorhydrique concentré et enfin épuise par l'acétate d'éthyle 5 ou 6 fois. Après évaporation de l'acétate d'éthyle il reste une huile brune, qui par addition de benzène, donne un précipité cristallin jaunâtre. On l'essore, le lave au benzène, puis au pentane. On peut le recristalliser dans de l'acide acétique glacial. Le produit pur forme des tablettes blanches qui fondent à 198—200° corr.

3,490 mgr. subst. ont donné 6,88 mgr. CO₂ et 1,25 mgr. H₂O

C ₁₀ H ₈ O ₆ (224,06)	Calculé	C 53,57	H 3,59%
	Trouvé	„ 53,77	„ 4,01%

Cet acide est soluble dans l'eau, dans l'acétate d'éthyle et dans l'acide acétique glacial, peu soluble dans l'éther, presque pas dans le benzène. Il ne sublime pas dans le vide sans décomposition.

L'huile résiduelle (de laquelle l'acide cristallisé fut isolé) est composée en grande partie de coumarane-dione qu'on peut récupérer par distillation au vide, et traiter à nouveau. Dans les résidus de distillation on trouve déjà un peu d'acide coumarone-2,3-dicarbonique (VI). En partant de 200 gr. de coumarane-dione, nous avons pu en récupérer 40 gr., que nous avons traité de nouveau. Il a été obtenu finalement 120 gr. d'acide (V).

Méthylation. 20 gr. d'acide finement pulvérisé sont mis en suspension dans 100 cm³ d'éther et traités, tout en refroidissant et

secouant, par une solution étherée de diazométhane jusqu'à dissolution complète et jusqu'à persistance de la couleur jaune. L'éther est ensuite distillé et le produit restant recristallisé dans du méthanol. Les aiguilles incolores fondent à 76—78°.

4,058 mgr. subst. ont donné 8,52 mgr. CO₂ et 1,75 mgr. H₂O

C₁₃H₁₂O₆(252,08) Calculé C 57,12 H 4,79%

Trouvé „ 57,26 „ 4,82%

Acide coumarone-2,3-dicarbonique (VI).

Nous avons d'abord essayé de cycliser l'acide (V) par l'anhydride acétique en ajoutant une goutte d'acide sulfurique concentré. Si on porte ce mélange à l'ébullition il y a une réaction immédiate mais le produit obtenu est l'acide phénoxy-acétique-o-carbonique. Il y a donc seulement une perte de monoxyde de carbone, réaction qui a des analogies connues.

Le chauffage de l'acide (V) en solution de soude caustique à 100° pendant une heure ne produit aucune cyclisation. De même la fusion de l'acide (V) à 200° avec un mélange de soude caustique et de potasse caustique n'a pas donné non plus de résultat positif. L'alcoolate de sodium produit une cyclisation partielle de l'éther diméthyl-lique. Des résultats un peu meilleurs ont été obtenus par l'action du sodium métallique.

1,5 gr. d'éther diméthyl-lique dans 25 cm³ d'éther absolu sont additionnés de 0,5 gr. de sodium coupé en lamelles très fines. On ferme le ballon par un tube au chlorure de calcium, et laisse reposer un jour en agitant de temps en temps. Ensuite on ajoute une solution de 0,5 gr. de sodium dans 10 cm³ d'alcool absolu, on chauffe jusqu'à évaporation de l'éther, puis encore une demi-heure au reflux. Pour saponifier on ajoute 20 cm³ d'eau, chasse l'alcool, acidifie avec de l'acide chlorhydrique en excès, épuise par l'acétate d'éthyle, sèche et évapore l'acétate. Le résidu brunâtre est sublimé au vide à 220 à 230° (temp. du bloc) sous 0,05 mm. et donne environ 0,4 gr. d'acide (VI) qui est recristallisé dans l'acide acétique glacial. On obtient des cristaux blancs fondant à 259—260° corr. Pour l'analyse ils furent sublimés au grand vide.

3,446 mgr. subst. ont donné 7,327 mgr. CO₂ et 0,900 mgr. H₂O

C₁₀H₆O₅(206,04) Calculé C 58,25 H 2,93%

Trouvé „ 57,99 „ 2,92%

Cet acide est assez soluble dans l'eau, l'acétate d'éthyle et l'acide acétique, moins soluble dans l'éther et presque insoluble dans le benzène.

Acide coumarone-3-carbonique (VII).

Par décarboxylation partielle. On chauffe 50 mgr. d'acide coumarone-2,3-dicarbonique dans un bain métallique à 270° et mesure le volume du gaz carbonique qui se dégage. Lorsqu'il atteint 5 cm³

on arrête l'expérience et distille le produit obtenu au grand vide. L'acide monocarbonique passe le premier. On obtient environ 20 mgr. qui fondent environ à 160° corr. Pour l'analyse l'acide a été recristallisé dans le benzène et l'éther de pétrole et sublimé sous 0,5 mm. à 100° (temp. extérieure). Les cristaux blanc fondent à 162° corr.

2,091 mgr. subst. ont donné 5,148 mgr. CO₂ et 0,69 mgr. H₂O

C ₉ H ₆ O ₃ (162,04)	Calculé C	66,66	H	3,72%
	Trouvé	67,13		3,69%

Cet acide cristallise dans l'eau chaude sous forme d'aiguilles très fines. Il est très peu soluble dans l'eau, très facilement dans l'acétone, l'alcool, l'acétate d'éthyle et le benzène à chaud, moins dans le benzène froid et l'éther. Très peu soluble dans l'éther de pétrole.

Décarboxylation. 1 gr. d'acide (VII), 3 cm³ de quinoléine fraîchement distillée et 0,3 gr. de poudre de cuivre sont chauffés en bain d'huile à 220—270° (temp. du bain). On mesure le gaz qui se dégage. Après avoir obtenu 140 cm³ on distille la plus grande partie du contenu du ballon. Le distillat est repris par de l'éther, lavé à l'acide chlorhydrique dilué, jusqu'à disparition de toute trace de quinoléine, puis au carbonate de sodium et séché. On évapore l'éther et distille le résidu au vide. Il passe sous 12 mm. à 60°. Le même essai effectué avec l'acide coumarone-2-carbonique a donné les mêmes résultats, sauf que la décarboxylation se produit plus rapidement déjà entre 200—220° (temp. du bain). La coumarone a été caractérisée dans les deux cas par son picrate (p. de f. 106°). Le point de fusion du mélange des deux produits ne donne pas de dépression.

Cyclisation par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium.

10 gr. d'acide o-oxalo-phénoxy-acétique (V), 20 gr. d'anhydride acétique et 5 gr. d'acétate de sodium anhydre sont intimement mélangés et chauffés en tube scellé à 170—180° pendant 4 à 5 heures. A cette température se produit la cyclisation en même temps qu'une décarboxylation partielle, qui provoque une forte pression d'acide carbonique. Le produit cristallin brun est repris par un peu d'eau et porté à l'ébullition dans un ballon pendant ½ heure. Une partie reste insoluble sous forme de goudron noir. Sans filtrer le goudron on acidifie par un excès d'acide chlorhydrique concentré et filtre le précipité après refroidissement. Ce précipité est presque entièrement de l'acide coumarone-3-carbonique (VII) (voir plus bas). La solution est extraite par l'acétate d'éthyle; après évaporation on ajoute un peu de benzène et on obtient un précipité cristallin d'acide coumarone-2,3-dicarbonique (VI) presque pur, environ 1,5 gr. Le précipité insoluble dans l'eau, qui est de l'acide (VII) brut, est bouilli dans une quantité suffisante de benzène. On filtre des traces de l'acide dicarbonique, puis évapore au tiers. Par refroidissement l'acide monocarbonique cristallise très pur. On lave au benzène puis au pentane.

Les eaux-mères donnent encore une petite quantité. Il peut alors servir directement pour les réactions suivantes. Rendement 3,5 gr.

Nitrile de l'acide coumaronyl-3-glyoxalique (X).

Le nitrile a été préparé par analogie avec son isomère en α , d'après la méthode générale de *Claisen*.

10 gr. d'acide coumarone-3-carbonique (VII) (p. de f. 162°) ont été additionnés d'un excès de chlorure de thionyle et bouillis au reflux jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique (une heure). On chasse l'excès de chlorure de thionyle et distille le résidu au vide (p. d'éb. à 12 mm. env. 122°). On obtient 10,5 gr. de chlorure (IX) sous forme d'un distillat incolore qui se solidifie bientôt. Les cristaux blancs fondent à 65°. On les dissout dans l'éther absolu, ajoute 5 cm³ d'acide cyanhydrique anhydre, puis, en agitant et refroidissant avec un mélange de sel et de glace, 6 gr. de pyridine anhydre dans 3 fois son volume d'éther absolu. Après un repos de 2—3 heures, on reprend par l'éther, lave la solution étherée en présence de glace d'abord avec de l'acide chlorhydrique dilué plusieurs fois, puis rapidement avec une solution bien refroidie de carbonate de sodium. La solution est immédiatement bien séchée avec du sulfate de sodium anhydre et l'éther est distillé. Le résidu, 6,5 gr. d'un produit jaunâtre est sublimé sous 0,5 mm. entre 110—150° (temp. extérieure). On obtient alors 4,5 gr. de nitrile presque pur (p. de f. 140°). Le produit peut servir à un traitement ultérieur. On peut le purifier par dissolution dans l'éther et lavage rapide au carbonate de sodium en présence de glace. On obtient alors 3 gr. de produit blanc. Pour l'analyse on le recristallise dans l'éther et l'éther de pétrole, et sublime au grand vide. Les cristaux presque blancs fondent à 142° corr. Ce corps est soluble dans l'éther, mais très peu dans l'éther de pétrole. Il est assez sensible à l'humidité.

2,870 mgr. subst. ont donné 0,210 cm³ N₂ (23°, 720 mm.)
 C₁₀H₅O₂N (171,05) Calculé N 8,19 Trouvé N 8,00%

Amide de l'acide coumaronyl-3-glyoxylique (XI).

3,5 gr. de nitrile (X) distillé sont chauffés légèrement avec 60 cm³ d'acide acétique glacial jusqu'à dissolution complète. On ajoute ensuite 21 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et chauffe pendant 10 minutes à 60° (temp. intérieure). On ajoute lentement 100 cm³ d'eau, refroidit à 0° et essore le précipité formé. C'est de l'amide presque pur. On lave à l'eau et recristallise dans l'alcool bouillant. On obtient 3 gr. d'amide. Aiguilles blanches qui fondent à 202—204° corr. On peut retirer des eaux-mères un peu d'acide coumarone-3-carbonique et d'acide coumaronyl-3-glyoxylique.

3,412 mgr. subst. ont donné 0,244 cm³ N₂ (21°, 616 mm.)
 C₁₀H₇O₃N (189,06) Calculé N 7,41 Trouvé N 7,82%

Acide coumaronyl-3-glyoxylique (XII).

2 gr. d'amide (XI) sont bouillis avec 20 cm³ de soude caustique (2-n.) et 40 cm³ d'eau jusqu'à ce que l'ammoniac ne se dégage plus. La solution jaune est acidifiée par de l'acide chlorhydrique concentré en excès. Par refroidissement on obtient des aiguilles jaunâtres qui sont lavées à l'eau et séchées dans un exsiccateur. Une quantité supplémentaire est retirée des eaux-mères par évaporation au vide. L'acide fut recristallisé dans du toluène. Les aiguilles faiblement jaunâtres fondent à 125—126°. L'acide est sensible à l'humidité, il donne avec l'eau un hydrate dont le p. de f. n'est pas net. Pour l'analyse il fut sublimé au grand vide à 0,1 mm. et 110° (temp. du bloc).

3,232 mgr. subst. ont donné 7,45 mgr. CO₂ et 0,87 mgr. H₂O
 C₁₀H₆O₄ (190,05) Calculé C 63,16 H 3,18%
 Trouvé „ 62,87 „ 3,02%

L'acide se combine facilement avec la phénylhydrazine. Le dérivé cristallise dans l'alcool dilué sous forme d'aiguilles jaunâtres qui fondent à 194—196° corr. Les essais de réduction de l'acide d'après les méthodes de *Wolff-Kishner* et de *Clemmensen* n'ont pas donné de résultat positif.

Essais de préparation de l'aldéhyde.

L'acide coumaronyl-2-glyoxylique, traité par l'aniline à l'ébullition et ensuite par l'acide chlorhydrique donne très facilement l'aldéhyde-2-coumaronique. La même opération effectuée sur l'acide coumaronyl-3-glyoxylique (XII) a donné un corps neutre, qui cristallise dans l'alcool, et se présente sous forme d'aiguilles brillantes (p. de f. 116°). Il contient de l'azote. L'aldéhyde cherché n'a pas pu être obtenu jusqu'ici, par cette méthode.

ω-Diazo-3-acétyl-coumarone (XIII).

3,7 gr. d'acide coumarone-3-carbonique (VII) sont transformés en chlorure d'acide comme ci-dessus et celui-ci dissous dans la quantité nécessaire d'éther sec. Le mélange est versé ensuite peu à peu tout en secouant fortement, sur une solution refroidie à 0° d'environ 4—5 gr. de diazométhane dans l'éther, séché par deux distillations sur de la potasse caustique. Toutes ces opérations se font à l'abri de l'humidité. Le mélange est d'abord maintenu 2 heures à 0°, puis une nuit à la température ordinaire. On évapore ensuite au vide jusqu'à cristallisation avancée, puis on ajoute prudemment du pentane, ce qui fait cristalliser une nouvelle quantité de produit. On obtient 1,1 gr. d'aiguilles aplaties jaune-pâles qui fondent à environ 118° avec décomposition.

Amide de l'acide coumaronyl-3-acétique.

1 gr. de diazo-cétone est dissous dans 10 cm³ d'alcool tiède. On ajoute ensuite 0,65 cm³ d'ammoniaque à 20% et 0,65 cm³ d'une solution aqueuse à 10% de nitrate d'argent. Il se forme immédiatement un dégagement de gaz. Le mélange fut tout d'abord chauffé 15 minutes à 50° puis dilué avec 50 cm³ d'eau et chauffé encore une heure au bain-marie. Il se forme un précipité cristallin. Après évaporation partielle au vide nous avons ajouté de l'ammoniaque concentré et extrait avec beaucoup d'éther. La solution étherée est ensuite séchée et réduite à un petit volume. Elle cristallise bientôt. Après une autre recristallisation nous avons obtenu 50 mgr. de petites feuilles de p. de f. 186°. Elles furent sublimées au grand vide, recristallisées dans peu d'alcool absolu et lavées avec du pentane. Les feuilles incolores fondent à 190—191° corr. Pour l'analyse elles furent sublimées une seconde fois sous une pression de 0,1 mm. avec une température de bloc de 160—180°.

2,186 mgr. subst. ont donné 5,503 mgr. CO₂ et 0,98 mgr. H₂O

3,643 mgr. subst. ont donné 0,26 cm³ N₂ (20°, 725 mm.)

C ₁₀ H ₉ O ₂ N (175,08)	Calculé C 68,53	H 5,18	N 8,00%
	Trouvé „ 68,56	„ 5,02	„ 7,94%

Pour la *saponification* nous avons chauffé l'amide avec un excès de potasse caustique en solution aqueuse à ébullition (avec réfrigérant) jusqu'à dissolution complète et arrêt du dégagement d'ammoniac (environ 15 minutes). Pour la purification la solution aqueuse froide fut secouée deux fois avec de l'éther, puis acidifiée. Il se dépose une huile qui cristallise bientôt. Elle fut reprise par de l'éther et recristallisée dans l'éther de pétrole. Nous avons obtenu des aiguilles aplaties, incolores, qui fondent à 87—88°, elles ne donnent pas de dépression du p. de f. avec l'acide obtenu à partir de l'éther.

Acide coumaronyl-3-acétique (II) en passant par l'éther.

1,1 gr. de diazo-cétone (XIII) sont dissous dans 6 cm³ d'alcool absolu tiède. Après refroidissement nous avons ajouté une suspension de 0,15 gr. d'oxyde d'argent (fraîchement précipité, et lavé avec de l'eau et plusieurs fois avec de l'alcool absolu) dans 4 cm³ d'alcool absolu. Nous avons chauffé le mélange à 35—40° tout en secouant et recueilli le gaz formé dans une éprouvette graduée remplie d'eau. La réaction est terminée après formation de 200 cm³ de gaz. Nous avons filtré, évaporé au vide, dissous le résidu dans l'éther, lavé avec de l'acide chlorhydrique dilué, avec une solution de soude et avec de l'eau, séché et évaporé l'éther. Le reste fut distillé au vide. Le rendement est de 1,1 gr. d'huile jaunâtre de p. d'éb. de 140—150° à 12 mm. Nous avons chauffé l'éther à ébullition (avec réfrigérant) dans une solution de 2 gr. de potasse caustique dans de l'alcool méthylique, puis ajouté de l'eau et évaporé au vide. Par adjonction

d'acide chlorhydrique jusqu'à bleuissement du papier de Congo, l'acide cherché précipite tout de suite sous forme cristalline. Pour la purification il fut repris par de l'éther, la solution étherée extraite par une solution de carbonate de sodium et l'acide reprecipité. Rendement 0,8 gr. Il fut recristallisé dans de l'éther de pétrole. Nous avons obtenu des aiguilles incolores aplaties de p. de f. de 89 à 90°. Pour l'analyse elles furent sublimées au grand vide, sous 0,05 mm. et à une température du bloc de 95°.

4,854 mgr. de subst. ont donné 12,07 mgr. CO₂ et 1,94 mgr. H₂O

C₁₀H₈O₃ (176,06) Calculé C 68,16 H 4,58%

Trouvé „ 67,81 „ 4,47%

Cet acide est très soluble dans tous les solvants organiques ordinaires, sauf l'éther de pétrole. Il est peu soluble dans l'eau.

Les micro-analyses furent faites dans la section de micro-analyse de l'institut (direction M. le Dr. M. Furter).

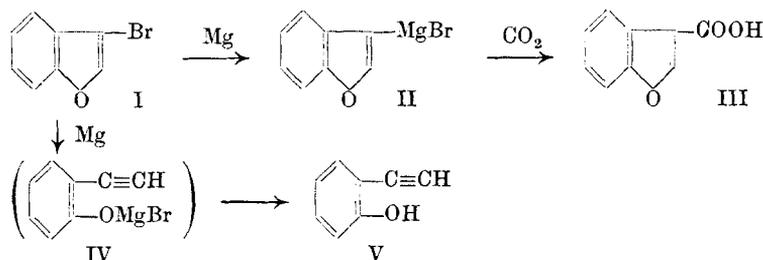
Laboratoire de Chimie organique, Ecole polytechnique
fédérale, Zurich.

112. Eine Aufspaltung des Cumaronkerns

von T. Reichstein und J. Baud.

(S. VI. 37.)

Beim Versuch, aus 3-Brom-cumaron (I) über die Grignard'sche Verbindung (II) zur Cumaron-3-carbonsäure (III) zu gelangen, wurde ein eigenartiges Resultat erhalten, über das nachstehend referiert werden soll.



Das träge Brom in (I) lässt sich mit Magnesium nur schwer umsetzen. Besser geeignet ist die Magnesium-Kupfer-Legierung von Gilman¹). Nach Einwirkung von Kohlendioxyd ergibt die Aufarbeitung neben unverändertem Ausgangsmaterial nur Spuren der Säure (III) (vgl. voranstehende Abhandlung). Die Hauptmenge des Umsetzungsproduktes ist ein phenolischer Stoff, von angenehmem,

¹) Gilman, Peterson, Schulze, R. 47, 19 (1928).