

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).

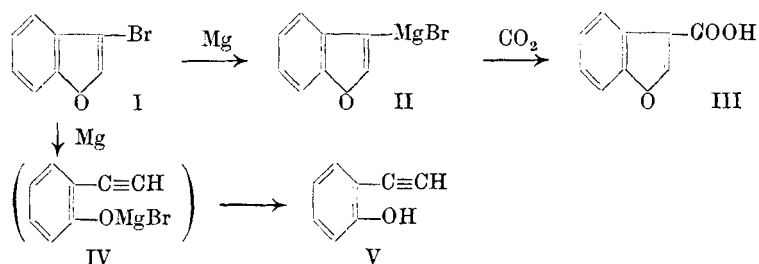
Laboratoire de Chimie organique, Ecole polytechnique
fédérale, Zurich.

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.

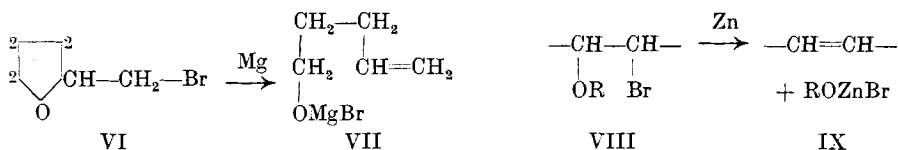


Das träge Brom in (I) lässt sich mit Magnesium nur schwer umsetzen. Besser geeignet ist die Magnesium-Kupfer-Legierung von Gilman¹). Nach Einwirkung von Kohlendioxyd ergibt die Aufarbeitung neben unverändertem Ausgangsmaterial nur Spuren der Säure (III) (vgl. voranstehende Abhandlung). Die Hauptmenge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

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

guajacol-ähnlichem Geruch, der ein gut krystallisierendes p-Nitrobenzoat liefert. Die Analysenwerte und die Eigenschaften sind unter Berücksichtigung der Entstehungsart nur mit der Formel (V) eines o-Acetylenyl-phenols verträglich. Ein definitiver Beweis wurde nicht durchgeführt, da die Reaktion von uns nicht weiter verfolgt wird.

Der Vorgang ist in Analogie zu setzen mit der kürzlich von *Robinson* und *Smith*¹⁾ beobachteten Reaktion (VI) → (VII) bzw. mit der Reduktion von β-Halogen-äthern durch Zink entsp. (VIII) → (IX)



Experimenteller Teil.

100 g Cumarin gaben nach *Perkin*²⁾ 180 g (= 85%) Dibromcumarin vom Smp. 101—102°, aus verd. Alkohol. Daraus wurden 70 g rohe bzw. 30 g (= 40%) reine Cumarylsäure vom Smp. 192—193° erhalten (aus verd. Alkohol). 30 g Cumarylsäure wurden mit 100 g frisch destilliertem Chinolin und 10 g Kupferpulver³⁾ im *Ladenburg*-Kolben bis zum Aufhören der Gasabspaltung erhitzt. Dann wurde überdestilliert, bis der Siedepunkt des Chinolins erreicht war. Das in Äther gelöste Destillat wurde mit verdünnter Salzsäure bis zur völligen Entfernung des Chinolins, dann noch mit Soda gewaschen, mit Sulfat getrocknet und von Äther befreit. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Ausbeute 15,4 g (= 72%) Cumaron vom Sdp. 60° bei 12 mm. Diese gaben nach *Fittig* und *Ebert*⁴⁾ 28 g (= 74%) Dibrom-cumaron vom Smp. 85° aus Chloroform und daraus 8,4 g (= 42%) 3-Brom-cumaron vom Smp. 36° (aus Pentan bei -20°).

Umsetzung mit Magnesium. 0,8 g Kupfer-Magnesium-Legierung (mit ca. 13% Kupfer) in Form von Spänen⁵⁾ wurde mit abs. Äther bedeckt, mit etwas Jod und 2 Tropfen Methyljodid versetzt, wobei sofort Reaktion eintrat und hierauf wurden 3 g 3-Brom-cumaron in 10 cm³ Äther zugegeben. Nach Abklingen der selbständigen Reaktion wurde noch ½ Stunde unter Rückfluss erhitzt. Es hatte sich allmählich reichlich ein weisses unlösliches Pulver abgeschieden. Hierauf wurde abgekühlt und bei 0° 3 Stunden trockenes Kohlendioxyd durchgeleitet. Das Produkt wurde mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure zerlegt, abgetrennt und die wässrige, saure

¹⁾ Soc. 1936, 80.

²⁾ A. 157, 116 (1871).

³⁾ Vgl. *Shepard, Winslow, Johnson*, Am. Soc. 52, 2083 (1930).

⁴⁾ A. 216, 169 (1882).

⁵⁾ Herstellung vgl. *Helv.* 15, 1071 (1932).

Schicht noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösungen wurden mit Salzsäure gewaschen und hierauf mit Soda und Lauge ausgezogen. Im Äther verblieben 1,5 g unverändertes 3-Brom-cumaron, das schmelzpunktsrein zurückerhalten wurde. Die Sodaauszüge gaben 28 mg Cumaron-3-carbonsäure (Smp. 160°, Mischprobe). Der alkalilösliche Teil war ein Öl, das im Vakuum bei 12 mm und ca. 98° farblos destillierte. Es zeigt den erwähnten Geruch. Ausbeute 0,5 g. 0,2 g davon wurden nach *Schotten-Baumann* ins p-Nitro-benzoat übergeführt. Der Ester krystallisierte als Rohprodukt sofort und zeigte den Smp. 100—106°. Er wurde aus Äther durch Einengen umkrystallisiert und mit einem Smp. 107—108° korr. erhalten. Weiteres Umkrystallisieren änderte ihn nicht weiter. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

$C_{15}H_9O_4N$ Ber. C 67,39 H 3,40%
Gef. „ 67,24 „ 3,59%

Die Mikroanalyse wurde in der Mikroanalytischen Abteilung des Instituts (Leitung Dr. M. Furter) durchgeführt.

Laboratorium für organ. Chemie, Eidg. Techn.
Hochschule, Zürich.

113. Sur le dosage uranométrie de l'anion fluorure

par R. Flatt.

(6. VII. 37).

Dans une étude sur le fluorure d'uranium tétravalent UF_4 et ses dérivés, il a été constaté que les fluorures alcalins précipitent quantitativement le cation U^{4+} , en formant des fluorures doubles du type $M^+UF_5^-$. Ces composés étant très peu solubles dans l'eau, on peut supposer qu'il doit être possible de doser l'anion fluorure par précipitation d'un fluorure double d'uranium tétravalent et de métal alcalin.

J'ai prié mon collaborateur M. W. Hess d'étudier ce problème. Un exposé détaillé de son travail a été donné dans sa thèse de doctorat « Contribution à la connaissance de l'Uranium »¹⁾. Je me borne à communiquer ci-après les points essentiels d'une nouvelle méthode potentiométrique, suivant laquelle on peut titrer l'anion fluorure par une solution de sulfate uraneux.

Jusqu'à présent, deux procédés potentiométriques pour le dosage de l'anion fluorure ont été publiés; *Treadwell* et *Köhl*²⁾ titrent

¹⁾ W. Hess, thèse, Paris (1936).

²⁾ Helv. 8, 500 (1925); 9, 470 (1926).