

## Kondensation von 4-Oxycumarin mit Diaryl- und Aryl-alkyl-carbinolen

Von Dr. E. ENDERS

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer A.G.  
Leverkusen

Wirksame synthetische Antikoagulantien sind besonders solche Derivate des 4-Oxycumarins, die in 3-Stellung eine sek. Aralkyl-Gruppe tragen<sup>1)</sup>. Sie wurden bisher nach dem Schema der Anschütz'schen 4-Oxycumarin-Synthese<sup>2)</sup> hergestellt. Veranlaßt durch eine neuere Arbeit<sup>3)</sup> wird über ein einfacheres, technisches Herstellungsverfahren berichtet<sup>4)</sup>.

Gleichartige Tautomerieverhältnisse ließen für das 4-Oxycumarin<sup>5)</sup> ein ähnliches reaktives Verhalten wie beim Oxy-naphthochinon<sup>6)</sup> erwarten. So konnte die beim Oxy-naphthochinon beschriebene Kondensation mit Benzhydrol<sup>7)</sup> auf das 4-Oxycumarin übertragen werden.

Die Komponenten kondensieren durch Zusammenschmelzen bei 150 °C oder Erwärmen in Eisessig-Schwefelsäure: 3-Benzhydrol-4-oxycumarin, Fp 181–182 °C; 3-(4'-Chlorbenzhydrol)-4-oxycumarin, Fp 187 °C; 3-(4',4"-Dichlorbenzhydrol)-4-oxycumarin, Fp 222–223 °C.

Auch Aryl-alkylcarbinole, im einfachsten Fall Phenyl-methylcarbinol, kondensieren glatt unter Wasseraustritt mit 4-Oxycumarin. Analog verhalten sich cyclische Carbinole ( $\alpha$ -Tetralol,  $\alpha$ -Indanol). Die Reaktion verläuft in Eisessig-Schwefelsäure bei 100 °C, wobei zweckmäßig das 4-Oxycumarin vorgelegt und das Carbinol langsam zugesetzt wird. Es wurden Ausbeuten über 70 % d. Th. an substituierten 4-Oxy-cumarinen erhalten. Empfindlichere Carbinole wie 3,4-Methylendioxyphenyläthyl-carbinol werden zweckmäßig bei etwa 60–70 °C unter Zusatz einiger Tropfen verd. Schwefelsäure kondensiert.

Tabelle 1 gibt eine Auswahl aus den hergestellten Verbindungen. Die bisher bekannten Antikoagulantien dieser Reihe werden von einigen der neu hergestellten Vertreter in der Wirkung noch übertrffen.

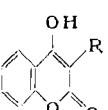
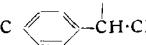
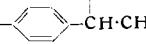
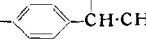
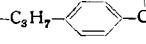
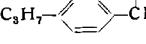
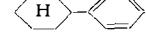
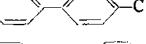
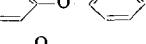
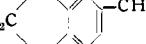
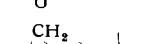
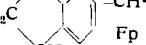
	R =	Fp °C
	$\text{H}_3\text{C}$	140–141
	$\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	182–184
	$\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	177–178,5
	$\text{n-C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	137–138
	$\text{i-C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	160–161
	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	173–174
	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	192–193
	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	137–138
	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	163–164
	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Fp 176
	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Fp 203–205
		Fp 186–187
		Fp 202–203

Tabelle 1

Ein eingegangen am 3. Juni 1957 [Z 475]

<sup>1)</sup> DBP. 924450 v. 15. 4. 1952; DBP. 932373 v. 26. 8. 1952, Hoffmann-La Roche A.G., Erf. B. Hegedüs u. A. Grüssner. — <sup>2)</sup> R. Anschütz, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 465 [1903]; R. Anschütz, R. Anspach, R. Fresenius u. R. Claus, Liebigs Ann. Chem. 367, 174, 196 [1909]. — <sup>3)</sup> E. Ziegler u. U. Roßmann, Mh. Chem. 88, 25 [1957]. — <sup>4)</sup> DAS 1000395 v. 22. 8. 1955 Farbenfabriken Bayer A.G., Erf. E. Enders u. A. Müller; DAS 100527 v. 25. 4. 1956, Farbenfabriken Bayer A.G., Erf. E. Enders; DP-Anm. F 20443 v. 3. 6. 1956, Farbenfabriken Bayer A.G., Erf. E. Enders u. A. Müller. — <sup>5)</sup> F. Arndt, L. Loewe, R. Uen u. E. Ayça, Chem. Ber. 84, 319 [1951]. — <sup>6)</sup> L. F. Fieser, J. Amer. chem. Soc. 48, 2922 [1926]. — <sup>7)</sup> L. F. Fieser, ebenda 48, 3212 [1926].

## Alkylierungen mit Halogenalkylen und Silberfluoroborat

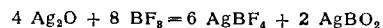
Von Prof. Dr. H. MEERWEIN

und Dipl.-Chem. K. WUNDERLICH

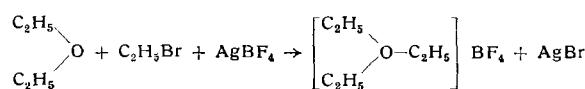
Chemisches Institut der Universität Marburg-L.

Eine kurze Mitteilung von G. Oláh, A. Pavláth und S. Kuhn<sup>1)</sup> über die Verwendung von Silberfluoroborat als Katalysator bei elektrophilen aromatischen Substitutionen gibt uns Veranlassung über einige Alkylierungen sauerstoff- und stickstoff-haltiger Verbindungen zu berichten, bei denen wir als Alkylierungsmittel äquivalente Mengen von Halogenalkylen und Silberfluoroborat verwandten.

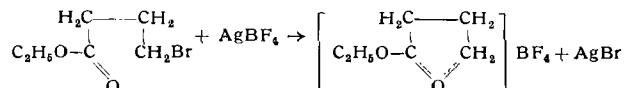
Für das bisher schwer zugängliche wasserfreie Silberfluoroborat fanden wir eine bequeme Darstellungsmethode in der Einwirkung von Borfluorid auf eine Suspension von Silberoxyd in einem geeigneten Lösungsmittel. Die sehr rasch verlaufende Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:



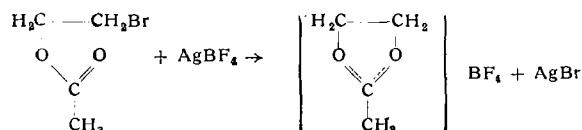
Bei der Einwirkung von Bromäthyl auf die mit Diäthyläther versetzte Lösung von Silberfluoroborat, entsteht das Triäthylxonium-fluoroborat in einer Ausbeute von 87,5 % d. Th.:



Durch intramolekulare Alkylierung erhielten wir aus in  $\gamma$ -Stellung bromierten Carbonsäureestern bei der Behandlung mit Silberfluoroborat cyclische Oxocarbonium-fluoroborate. So entsteht bei der Einwirkung von Silberfluoroborat auf den  $\gamma$ -Brombuttersäure-äthylester das  $\text{O}-\text{A}^{\text{t}}$ hylbutyrolactonium-fluoroborat in einer Ausbeute von 88,2 % d. Th.:



Analog erhält man aus dem  $\beta$ -Bromäthylacetat mit Silberfluoroborat das 2-Methyl-1,3-dioxolenium-fluoroborat in einer Ausbeute von 84,5 % d. Th.:



Über diese Versuche wird demnächst in anderem Zusammenhang eingehend berichtet.

Das Silberfluoroborat bildet ausgezeichnet kristallisierende, sehr beständige Komplexverbindungen mit Säurenitrilen von der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{Ag}(\text{R}-\text{CN})_4]\text{BF}_4$ . Bei der Einwirkung von Bromalkylen auf diese Nitril-Komplexe entstehen in glatter Reaktion  $\text{N}-\text{Alkylnitrium-fluoroborate}$ .

Die Alkylierungen mit Halogenalkylen und Silberfluoroborat gleichen weitgehend denjenigen mit Trialkyloxonium-fluoroboraten. In beiden Fällen stellen die unbeständigen, heteropolaren Ester der Borfluorwasserstoffssäure  $\text{R}[\text{BF}_4]$  die eigentlichen Alkylierungsmittel dar. Es scheint, daß die Alkylierungen mit Halogenalkylen und Silberfluoroborat noch etwas glatter verlaufen, als diejenigen mit den Trialkyloxonium-fluoroboraten. Wir hoffen daher, daß wir mit Hilfe dieses neuen Alkylierungsverfahrens zu bisher auf anderem Wege nicht zugänglichen Oniumsalzen gelangen werden.

Ein eingegangen am 5. Juni 1957 [Z 474]

<sup>1)</sup> Chem. and Ind. 1957, 20.

## Pseudo-Azulene, Pseudo-Tropone und Pseudo-Tropolone

Von Doz. Dr. ROLAND MAYER

Institut für organische Chemie der Universität Leipzig

Eine Verbindung besitzt dann quasiaromatischen Charakter, wenn sie in der Elektronenverteilung und der Molekelebene mit der aromatischen Substanz übereinstimmt; die Ringgröße ist nicht entscheidend. Eine Äthen-Gruppierung ( $>\text{C}=\text{C}<$ ) läßt sich formal durch ein S-Atom ( $-\text{S}-$ ) oder O-Atom ( $-\text{O}-$ ) ersetzen.

Überträgt man diese Überlegung auf Azulen, so läßt sich Verbindung I als ein beständiges quasiazulen voraussagen, welches