

0.1974 g Subst.: 0.0292 g N.

$C_{22}H_{18}O_{13}N_6$. Ber. N 14.68. Gef. N 14.83.

Diese Verbindung ist von allen organischen Lösungsmitteln nur in Aceton und heissem Eisessig ziemlich löslich.

Beide Nitrirungsproducte geben beim Stehen mit Eisessig und Stanniol farblose Amidodoppelsalze, aus denen sich krystallisirte, farblose Salze bildende Amine isoliren lassen.

Die Nitrirung von Tri-*p*-tolylmethan verläuft ganz entsprechend, wie bei dem Carbinol. Hier ist jedoch wegen der Schwerlöslichkeit des Methanderivates in Schwefelsäure das Trinitroproduct nur durch Eintragen in kalte rauchende Salpetersäure erhältlich.

Das Hexanitro-tri-*p*-tolylmethan entsteht, wenn man das Methanderivat mit rauchender Salpetersäure 12 Stunden stehen lässt. Löslichkeit und Krystallisation wie bei dem entsprechenden Carbinol: gelbe, monokline Prismen, die unter dem Mikroskop als Rhomben erscheinen, bei 280° schmelzen und bei höherem Erhitzen heftig verpuffen.

0.1765 g Subst.: 0.0269 g N. — 0.1925 g Subst.: 0.3407 g CO_2 , 0.0419 g H_2O .

$C_{22}H_{18}O_{13}N_6$. Ber. C 47.48, H 2.86, N 15.10.

Gef. » 48.25, » 2.59, » 15.26.

481. W. Borsche und F. Streitberger:

Ueber α -Phenyl-*o*-oxyzimmtsäurenitril und α -Phenyl-cumarin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

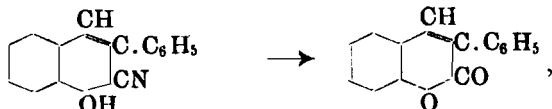
(Eingegangen am 28. Juli 1904.)

Vor einigen Jahren haben Bistrzycki und Stelling eine Untersuchung über »das Verhalten von Brom zu den ungesättigten Condensationsproducten aus substituirten Benzaldehyden und Benzylcyanid« veröffentlicht¹⁾. Sie beschreiben darin u. a. auch die Darstellung von α -Phenyl-*m*- und -*p*-Oxyzimmtsäurenitril aus den entsprechenden Oxybenzaldehyden und Benzylcyanid und bemerken bei dieser Gelegenheit, dass sich »Benzylcyanid und Salicylaldehyd weder mit Hilfe von Natriumäthylat noch vermittelt Natronlauge mit einander condensiren lassen.« Da der Salicylaldehyd bei zahlreichen ähnlichen Condensationsreactionen durchaus normal reagirt, schien uns diese Beobachtung ausserordentlich auffallend. Wir haben sie deshalb, veranlasst durch andere Versuche, zu denen wir α -Phenyl-*o*-oxyzimmtsäure als Ausgangsmaterial nöthig hatten, einer expe-

¹⁾ Diese Berichte 34, 3081 [1901].

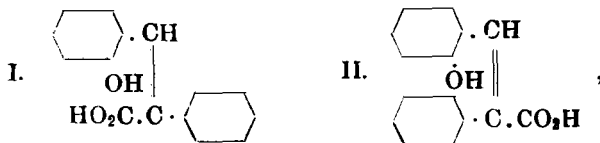
rimentellen Nachprüfung unterzogen, deren Erfolg durchaus unseren Erwartungen entsprach: wir fanden, dass sich Salicylaldehyd mit Benzylcyanid in alkoholisch-alkalischer Lösung ohne jede Schwierigkeit zu α -Phenyl-*o*-oxyzimmtsäurenitril vereinigen lässt¹⁾.

Während α -Phenyl-*m*-oxyzimmtsäurenitril und α -Phenyl-*p*-oxyzimmtsäurenitril bei der Verseifung viel unerquickliche Producte und daneben nur geringe Mengen der gewünschten Säuren liefern, lässt sich die ortho-hydroxylierte Verbindung äusserst glatt in die zugehörige Säure resp. ihr inneres Anhydrid, das α -Phenyl-cumarin, überführen:



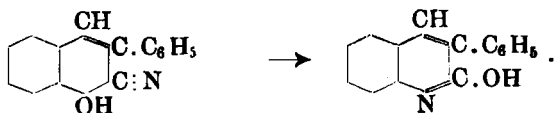
das auf diesem Wege leicht in beliebiger Menge gewonnen werden kann.

Bekanntlich wird das nicht phenylierte Cumarin durch längeres Erwärmen mit concentrirter Natriumäthylatlösung zu Cumarinsäure aufgespalten, die sich dann in die stereoisomere Cumarsäure umlagert. Wir haben dieselbe Reactionsfolge beim α -Phenylcumarin durchzuführen versucht, aber dabei ebensowenig Erfolg gehabt wie vor uns Ogliastro²⁾, sowie v. Walther und Wetzlich³⁾. Die Reaction blieb immer bei der Bildung der α -Phenyl-cumarinsäure (I) stehen; Isomerisation derselben zu α -Phenyl-cumarsäure (II) fand nicht statt



sie wird augenscheinlich durch die α -ständige Phenylgruppe verhindert.

α -Phenyl-*o*-oxyzimmtsäurenitril ist isomer dem α -Oxy- β -phenylchinolin⁴⁾; es schien daher nicht ausgeschlossen, dass es sich auf irgend einem Wege in die bicyclische Verbindung umwandeln lassen würde.



Es ist uns aber bisher nicht gelungen, diese Umwandlung zu erreichen, weder durch Destillation des Nitrils, noch durch Behandlung

¹⁾ Ebenso glatt wie Salicylaldehyd reagiren auch 3- und 5-Methylsalicylaldehyd mit Benzylcyanid unter Bildung von ungesättigten Nitrilen.

²⁾ Jahresbericht 1879, 731. ³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 61, 180.

⁴⁾ Dargestellt von Bischler und Lang, diese Berichte 28, 292 [1895].

desselben mit Alkalien oder Mineralsäuren, noch endlich durch Einwirkung von Brom. Im letzteren Fall erhielten wir eine gut krystallisierende, aber ziemlich unbeständige Verbindung, der die Formel $C_{15}H_{10}ONBr_3$ zuzukommen scheint. Wir haben sie jedoch, in Rücksicht auf die oben erwähnte Abhandlung von Bistrzycki und Stelling, vorläufig nicht eingehender untersucht.

Experimentelles.

α -Phenyl-*o*-oxyzimmtsäurenitril, $C_6H_4(OH).CH:C(C_6H_5).CN$.

Je 10 g Salicylaldehyd und Benzylecyanid werden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, eine Lösung von 10 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser hinzugefügt und das Ganze drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Dann wird mit 250 ccm Wasser verdünnt, mit Essigsäure neutralisirt und mit Kohlensäure ausgefällt. Das Condensationsproduct scheidet sich dann gewöhnlich als dunkelbraunes Oel ab, erstarrt aber nach einiger Zeit zu einem Krystallkuchen. Man befreit diesen durch Abpressen auf Thonteller von den flüssig gebliebenen Beimengungen und reinigt dann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Methylalkohol. Das Nitril scheidet sich daraus in schwach gelblichen, derben Nadeln vom Schmp. 104^0 ab.

0.1366 g Sbst.: 0.4069 g CO_2 , 0.0665 g H_2O . — 0.1783 g Sbst.: 9.7 ccm N (17^0 , 756 mm).

$C_{15}H_{11}ON$. Ber. C 81.40, H 5.01, N 6.34.

Gef. » 81.24, » 5.40, » 6.27.

α -Phenyl-cumarin, $H_4C_6 \begin{matrix} \text{CH:C.C}_6H_5 \\ \text{O—CO} \end{matrix}$.

o Oxybenzalbenzylecyanid lässt sich, wie wir bereits oben erwähnten, im Gegensatz zu den beiden isomeren Verbindungen, ausserordentlich leicht verseifen. Bereits bei längerem Kochen mit Wasser geht es allmählich in die zugehörige Carbonsäure resp. ihr inneres Anhydrid, das α -Phenylcumarin, über. Schneller gelingt die Umwandlung natürlich durch heisse, verdünnte Alkalilauge oder durch Mineralsäuren. Wir fanden es am bequemsten, 10 g des Nitrils mit 100 ccm verdünnter Salzsäure zu erhitzen, bis es fast völlig in Lösung gegangen war. Darauf wurde filtrirt und erkalten gelassen. Das Phenylcumarin schied sich dann in farblosen Nadeln ab, die sogleich den richtigen Schmelzpunkt von 140^0 besaßen. Für die Analyse wurden sie noch einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

0.1518 g Sbst.: 0.4514 g CO_2 , 0.0654 g H_2O .

$C_{15}H_{10}O_2$. Ber. C 81.05, H 4.53.

Gef. » 81.10, » 4.82.

Versuche zur Darstellung der α -Phenyl-cumarsäure.

2.5 g Natrium wurden in 60 ccm Alkohol gelöst, 10 g Phenylcumarin zugefügt und am Rückflusskühler 4 Stunden über freier Flamme gekocht. Dann wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol mit Dampf abgeblasen und nach dem Erkalten mit Essigsäure angesäuert. Es fiel ein gelblicher, flockiger Niederschlag aus, der sich in der Kälte gegen Natriumcarbonatlösung völlig indifferent verhielt und nach dem Umkrystallisiren als unverändertes Phenylcumarin erwies. Auch als wir die Concentration der Natriumäthylatlösung erhöhten und erheblich länger erhitzten, erhielten wir kein besseres Resultat.

Versuche zur Ueberführung des α -Phenyl-*o*-oxyzimtsäurenitrils in α -Oxy- β -phenylchinolin.

a) Durch Destillation: Wird α -Phenyl-*o*-oxyzimtsäurenitril einige Zeit über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erleidet es bei gewöhnlichem wie auch bei vermindertem Druck tiefgehende Zersetzung. Im Destillationsgefäß bleibt ein dunkles, beim Erkalten fest werdendes Harz zurück, während Ammoniak entweicht und einige Tropfen eines gelben, krystallinisch erstarrenden Oeles sich in der Vorlage condensiren. Dieses Letztere krystallisirt aus Methylalkohol in gelblichen, glänzenden Nadeln und ist seinem Schmelzpunkt nach nichts anderes als α -Phenylcumarin.

b) Durch verdünnte Natronlauge: 2 g Nitril wurden vier Stunden lang mit 20 ccm 10-procentiger Natronlauge erwärmt. Dann wurde angesäuert und filtrirt. Auf dem Filter hinterblieb Phenylcumarin. Das Filtrat war milchig getrübt und roch stark nach Benzylcyanid. Es wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt und mit Semicarbazidlösung durchgeschüttelt. Dabei fiel ein flockiger Niederschlag aus, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 229° unter lebhafter Zersetzung schmolz und durch Vergleich mit einem Controlpräparat als *o*-Oxybenzal-semicarbazon erkannt wurde.

Die Natronlauge hatte also auf das Ausgangsmaterial in der Hauptsache verseifend gewirkt, es aber zum Theil auch wieder in die Componenten, Salicylaldehyd und Benzylcyanid, gespalten.

c) Durch concentrirte Schwefelsäure: 5 g Nitril wurden unter schwachem Erwärmen in 20 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung in 300 ccm Eiswasser eingetragen. Dabei schied sich ein voluminöser, weisser Niederschlag ab, der, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose, bei 140° schmelzende Nadelchen bildete, also aus α -Phenylcumarin bestand. Aus dem Filtrat davon fiel, auf Zusatz von Sodalösung bis zu alkalischer Reaction, eine geringe Menge unverändertes Nitril aus.

d) Durch Brom: Wenn man eine Lösung von α -Phenyl-*o*-oxyzimtsäurenitril (1 Mol.) in trocknem Chloroform mit Brom (3 Mol.) versetzt und, nach eintägigem Stehen im geschlossenen Kölbchen, in einer Schale verdunsten lässt, hinterbleibt eine zähe, halbfeste Masse. Die Verunreinigungen werden daraus durch Waschen mit kaltem Chloroform entfernt, dann wird aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt. Man erhält so farblose, bei 135° schmelzende Nadeln, die sich beim Liegen an der Luft bald gelb färben.

0.1387 g Sbst.: 0.1693 g AgBr. — 0.1690 g Sbst.: 4.6 ccm N (17°, 730 mm).

$C_{15}H_{10}ONBr_3$. Ber. N 3.05, Br 52.14.

Gef. » 3.03, » 51.94.

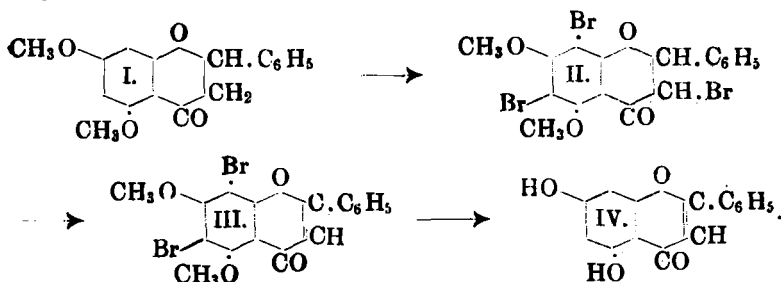
Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird die Verbindung unter Bromentwicklung in complicirter Weise zersetzt; unter den dabei entstehenden Produkten finden sich merkwürdigerweise erhebliche Mengen regenerirten α -Phenyl- α -oxyzimmtsäurenitrils.

482. St. v. Kostanecki und V. Lampe: Eine zweite Synthese des Chrysin.

(Eingegangen am 1. August 1904.)

Vor kurzem haben Fainberg und Kostanecki¹⁾ über eine neue Synthese des Luteolins berichtet. In ganz derselben Weise liess sich nun, wie übrigens zu erwarten war²⁾, auch das Chrysin darstellen.

Das 1.3-Dimethoxy-flavanon (I), welches uns als Ausgangsmaterial für die Synthese des Galangins gedient hat³⁾, wurde mit 3 Mol. Brom bromirt und das entstandene 2.4- α -Tribrom-1.3-dimethoxy-flavanon (II) mit alkoholischem Kali behandelt. Es resultirte das 2.4-Dibrom-1.3-dimethoxy-flavon (III), welches beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter Rückwärtssubstitution der beiden Bromatome und unter vollständiger Entmethylierung in das 1.3-Dioxy-flavon (IV), d. i. das Chrysin, überging.



2.4- α -Tribrom-1.3-dimethoxy-flavanon (Formel II).

Die Bromirung geschah in Chloroformlösung. Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückgebliebene, gelblich gefärbte

¹⁾ Diese Berichte 37, 2625 [1904].

²⁾ Kostanecki und Tambor, diese Berichte 37, 792 [1904].

³⁾ Kostanecki, Lampe und Tambor, diese Berichte 37, 2803 [1904].