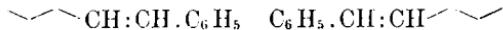
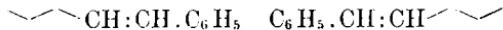
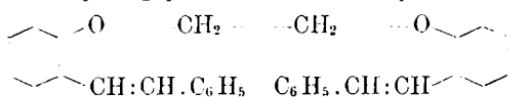


Setzt man zu einer Lösung von 2-Stilbenyl-glykolsäure (1 Mol.) in Chloroform Brom (2 Atomgew.) hinzu, so wird es rasch aufgenommen, und nach kurzer Zeit krystallisiert das entstandene Dibromid in weißen Nadeln aus. Zur Analyse wird es noch eiumal aus Chloroform umkrystallisiert und in weißen Nadeln, welche bei 188° unter Zersetzung schmelzen, erhalten.

$C_{16}H_{14}Br_2O_3$. Ber. C 46.37, H 3.38, Br 38.64.
Gef. » 46.32, » 3.81, » 38.63.

Äthylenglykol-di-2-stilbenyläther,



Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Äthylenbromid (1 Mol.) auf eine alkoholische Lösung von *o*-Oxy-stilbennatrium (2 Mol.). Da sie in Alkohol schwer löslich ist, so lässt sie sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol von geringen Mengen des gleichzeitig entstandenen 2-Stilbenyl-bromäthyl-äthers leicht befreien. Sie bildet weiße Nadeln, welche bei 110° schmelzen.

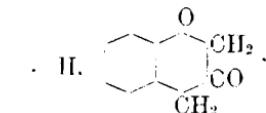
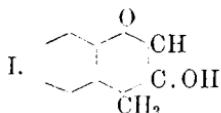
$C_{30}H_{26}O_2$. Ber. C 86.12, H 6.22.
Gef. » 86.10, 86.23, » 6.57, 6.47.

Bern, Universitätslaboratorium.

**125. S. Czaplicki, St. v. Kostanecki und V. Lampe:
Versuche zur Synthese des Chromenols und seiner Derivate.**

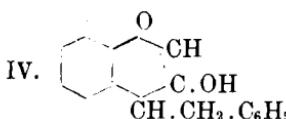
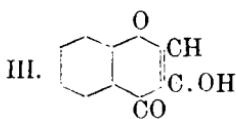
(Eingegangen am 17. Februar 1909.)

Sofort nach der Aufstellung ihrer Formel für das Brasilin haben Feuerstein und Kostanecki sich bemüht, das Chromenol (I) oder



Chromanon (II) zu erhalten, welche Verbindung sie sowohl für die

Synthese des Chromonols (III), als auch des Rufenols (IV) benutzen wollten.

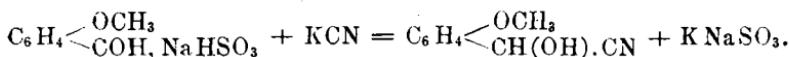


Die Arbeit scheiterte wiederholt an der schweren Zugänglichkeit der *o*-Oxy-phenylessigsäure, für welche eine gute Darstellungsmethode erst ausgearbeitet werden mußte.

Darstellung der *o*-Oxy-phenylessigsäure.

Da eine direkte Anlagerung von Blausäure an Salicylaldehydmethyläther schlecht vor sich geht, so arbeitet man zweckmäßig nach dem von der Chemischen Fabrik vormals Hofmann und Schoeten-sack für die Darstellung der Mandelsäure patentierten Verfahren¹⁾.

10 g geschmolzener Salicylaldehyd-methyläther²⁾ werden mit etwa 50 ccm einer konz. Natriumbisulfit-Lösung so lange kräftig geschüttelt, bis der ganze Kolbeninhalt zu einem Brei der Natriumbisulfit-Verbindung erstarrt. Diese wird an der Saugpumpe abgesaugt, zuerst mit wenig Wasser, darauf mit Alkohol ausgewaschen und in einem Becherglas mit einer möglichst konzentrierten wäßrigen Lösung von 10 g Cyankalium übergossen. Die Bisulfitverbindung geht beim Umrühren rasch in Lösung, und es scheidet sich bald das Nitril der *o*-Methoxy-mandelsäure als gelbes, dickes Öl ab:



Man nimmt nun dieses Öl mit Äther auf und läßt denselben verdunsten, wobei das *o*-Methoxy-mandelsäurenitril als Krystallmasse zurückbleibt. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig kochendem Benzol erhält man farblose, körnige Krystalle, welche den von Voswinckel³⁾ angegebenen Schmelzpunkt besitzen.

Das *o*-Methoxymandelsäurenitril läßt sich in einer Operation — durch einstündiges Kochen mit der 8-fachen Menge⁴⁾ Jodwasserstoff-

¹⁾ D. R.-P. Nr. 85230, s. Friedländer, Bd. IV, 160.

²⁾ Eine gute Darstellungsmethode für Salicylaldehyd-methyläther s. Katschalowsky und Kostanecki, diese Berichte 37, 2347 [1904].

³⁾ Diese Berichte 15, 2025 [1882].

⁴⁾ Beim Erhitzen mit der 4-fachen Menge Jodwasserstoffsäure bildete sich eine in Chloroform leicht lösliche Säure, welche mit Eisenchlorid keine violette Färbung gab und aus Wasser in farblosen Spießen vom Schmp. 124° krystallisierte, somit alle Eigenschaften der von Pschorr (diese Berichte 33, 167 [1900]) beschriebenen *o*-Methoxy-phenylessigsäure besaß.

säure (1.96) — in *o*-Oxy-phenylessigsäure überführen, indem die Jodwasserstoffsäure zugleich verseifend, reduzierend und entmethylierend wirkt. Nach dem Eingießen der Reaktionsflüssigkeit in Natriumbisulfit-Lösung nimmt man das ausgeschiedene Öl mit Äther auf, verjagt denselben und saugt die zurückgebliebene Krystallmasse auf porösem Porzellan ab. Zur Reinigung krystallisiert man sie aus Chloroform um. Die *o*-Oxy-phenylessigsäure ist in diesem Lösungsmittel schwer löslich und krystallisiert erst nach starkem Einengen der erhaltenen Lösung in farblosen, glänzenden Prismen aus. Ihren Schmelzpunkt fanden wir bei 147° (Baeyer und Fritsch¹) 137°, Stoermer²) 144—145°.

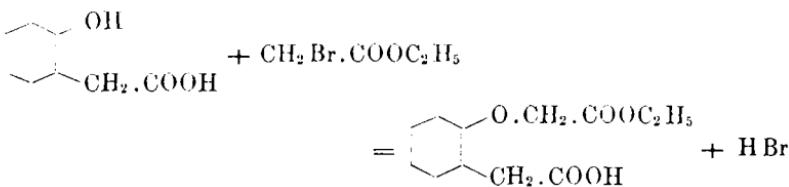
C₈H₈O₃. Ber. C 63.16, H 5.26.
Gef. » 62.91, » 5.32.

Will man das Lacton der *o*-Oxy-phenylessigsäure (Isocumaranon) darstellen, so fröcknet man die oben erwähnte ätherische Lösung der rohen Säure über Chlorcalcium, dampft den Äther ab und unterwirkt den Rückstand der Destillation. Bei 246°, unter einem Druck von 726 mm, geht ein farbloses Öl über, welches in der Vorlage zu prachtvollen, durchsichtigen, gut ausgebildeten Krystallen erstarrt. Ihr Schmelzpunkt lag übereinstimmend mit der Angabe Stoerniers bei 28.5°.

$C_8H_6O_2$. Ber. C 71.64, H 4.48.
Gef. » 71.45, » 4.70.

Einwirkung des Brom-essigsäureäthylesters auf *o*-Oxy-phenylessigsäure.

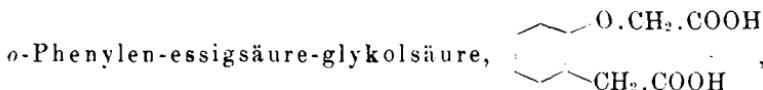
In eine alkoholische Lösung von 1.7 g metallischem Natrium werden 5 g *o*-Oxy-phenylessigsäurelacton (oder die entsprechende Menge *o*-Oxy-phenylessigsäure) und 11 g Bromessigsäureäthylester eingetragen. Nach 12-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war der Geruch des Bromessigsäureäthylesters verschwunden, und die vom Bromnatrium abfiltrierte und mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit hinterließ nach der Verjagung des Alkohols ein Öl, welches aus dem gebildeten 2-Phenyl-essigsäure-glykolsäureäthylester:



¹⁾ Diese Berichte 17, 974 [1884].

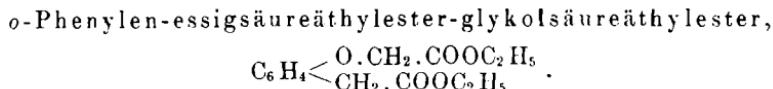
²⁾ Ann. d. Chem. **313**, 83 [1900].

und der unangegriffenen *o*-Oxy-phenylessigsäure bestand. Es erwies sich als zweckmäßig, diesen Ester nicht zu isolieren, sondern ihn durch zweistündiges Kochen mit alkoholischem Kali (10 g Kaliumhydrat) zu verseifen. Beim Eintragen der stark eingeengten alkalischen Lösung in verdünnte Salzsäure schied sich ein dickes Öl ab, welches mit Äther aufgenommen wurde. Wir erhielten nach dem Verdunsten des Äthers eine gelblich gefärbte Krystallmasse, welche aufporösem Porzellan getrocknet und aus Chloroform umkristallisiert wurde. Die



ist in diesem Lösungsmittel schwer löslich. Sie scheidet sich beim Erkalten der Lösung in weißen Nadeln ab, während die beigemengte *o*-Oxy-phenylessigsäure in der Mutterlauge zurückbleibt und erst nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Chloroforms in schönen Prismen auskristallisiert. Reine 2-Phenylen-essigsäure-glykolsäure schmilzt bei 158—159° und färbt sich nicht wie die *o*-Oxy-phenylessigsäure mit Eisenchlorid rotviolett.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. C 57.14, H 4.71.
Gef. » 56.95, 56.98, » 4.93, 4.93.



Eine Lösung der oben beschriebenen Dicarbonsäure in absolutem Alkohol wird in der Kälte mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und für einige Stunden sich selbst überlassen. Alsdann trägt man diese Lösung in Wasser ein, setzt Natriumcarbonat im Überschuß hinzu und nimmt das abgeschiedene Öl mit Äther auf. Der nach dem Verjagen des Äthers zurückgebliebene Rückstand lässt sich gut aus Ligroin umkristallisieren. Man erhält so schöne, weiße Nadeln vom Schmp. 48—49°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Ber. C 63.16, H 6.76.
Gef. » 63.20, » 6.94.

Metallisches Natrium wirkt auf diesen Ester ein; der hierbei entstehende, schön krystallisierende Körper soll nun weiter ausführlich untersucht werden.

Wie Hr. A. Kohler ferner festgestellt hat, lassen sich auch die *p*- und *m*-Oxy-phenylessigsäure nach dem oben geschilderten Verfahren darstellen, indessen lässt die Ausbeute namentlich bei der *m*-Oxy-phenylessigsäure manches zu wünschen übrig.

Durch Einwirkung von Cyankalium auf die Natriumbisulfitverbindung des Anisaldehyds entsteht das von Tiemann und Köhler¹⁾ durch Digestion dieses Aldehyds mit 20-prozentiger Blausäure erhaltenen *p*-Methoxy-mandelsäurenitril (Schmp. 63°), welches beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure die von Salkowski²⁾ beschriebene *p*-Oxy-phenylessigsäure ergibt.

C₈H₈O₃. Ber. C 63.16, H 5.26.
Gef. » 63.05 » 5.10

Das *m*-Methoxy-mandelsäurenitril erhält man als gelbes Öl bei der Einwirkung von Cyankalium auf die Bisulfitverbindung des *m*-Methoxybenzaldehyds. Kocht man dieses Öl mit Jodwasserstoffsäure, so resultiert eine Säure, welche bei 129° schmilzt und offenbar mit der von Salkowski³⁾ beschriebenen *m*-Oxy-phenylessigsäure identisch ist.

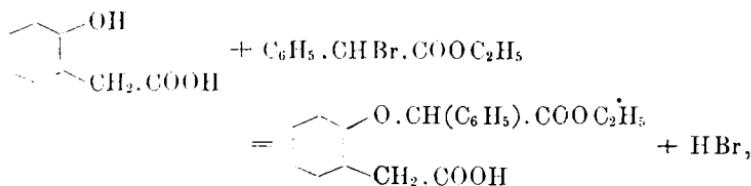
C₈H₅O₃. Ber. C 63.16, H 5.26.
Gef. „ 63.40, „ 5.12.

Weitere Versuche zur Darstellung der Homoveratrumsäure und der 2,4-Dioxy-phenylsäure sind im Gange.

Im Hinblick auf eine mögliche Synthese des **Flavonols** hat Hr. H. Stauffer die

Einwirkung des Phenyl-brom-essigsäureäthylesters auf *o*-Oxy-phenyllessigsäure-lacton

studiert. In eine alkoholische Lösung von 1.7 g metallischem Natrium werden 5 g *o*-Oxyphenylessigsäurelacton und 9 g Phenylbromessigsäureäthylester eingetragen. Nach 6-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war der Geruch des Phenylbromessigesters verschwunden, und die Flüssigkeit reagierte neutral. Um den entstandenen Äthylester der *o*-Phenyl-essigsäure-mandelsäure,



zu verseifen, haben wir zu der Reaktionsflüssigkeit 6 g Kalihydrat zugesetzt und das Gemisch etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Eintragen der stark eingegangenen Lösung in verdünnte Salzsäure schied sich ein dickes Öl ab, welches nach einiger Zeit er-

¹⁾ Diese Berichte **14**, 1976 [1881].

²⁾ Diese Berichte **12**, 650 [1879].

³⁾ Diese Berichte 17, 507 [1884].

starrte. Die auf porösem Porzellan getrocknete Krystallmasse ließ sich aus Benzol-Ligroin (Analyse I) oder aus Wasser (Analyse II) umkristallisieren. Wir erhielten so kurze, breite Nadeln, welche bei 178° schmolzen.

$C_{16}H_{14}O_5$. Ber. C 67.13, H 4.90.
Gef. » 67.39, 66.90, » 5.31, 5.20.

o-Phenyl-essigsäureäthylester-mandelsäureäthylester,

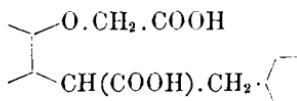
$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{O} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{cases}.$$

Die 2-Phenyl-essigsäure-mandelsäure wurde in ganz derselben Weise wie die 2-Phenyl-essigsäure-glykolsäure in ihren Diäthylester übergeführt. Der entstandene, zunächst ölige Ester erstarrt nach einigem Stehen und lässt sich aus Ligroin umkristallisieren, wenn man die eingegangte Lösung im Kältemisch abkühlt. Wir erhielten so weiße Nadelchen, welche bei 61° schmolzen.

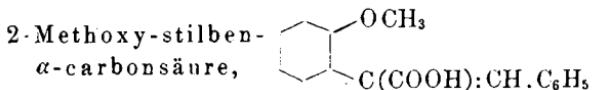
$C_{20}H_{22}O_5$. Ber. C 70.18, H 6.43.
Gef. » 69.87, » 6.75.

Dieser Ester soll nun in größerer Menge dargestellt und weiter untersucht werden.

Um eine direkte Synthese von **Rufenol** und seinen Derivaten vorzubereiten, haben wir die Darstellung von nach dem Typus

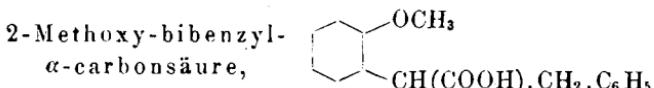


gebauten Säuren in Angriff genommen und zunächst die Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf *o*-Methoxy-phenyl-essigsäure untersucht.



5 g bei 120° getrocknetes *o*-methoxy-phenyl-essigsäures Natrium werden mit 2.8 g Benzaldehyd und 16 g Essigsäureanhydrid 24 Std. auf 100° erhitzt. Man gießt alsdann die Reaktionsflüssigkeit in Wasser, kocht bis zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids und digeriert das abgeschiedene Öl mit verdünnter Natronlauge. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt die entstandene 2-Methoxy-stilben- α -carbonsäure zunächst ölig aus, erstarrt aber nach einiger Zeit und lässt sich aus verdünntem Alkohol umkristallisieren. Man erhält so kurze, weiße Nadeln vom Schmp. 145—146°.

$C_{16}H_{14}O_2$. Ber. C 75.59, H 5.51.
Gef. » 75.52, » 5.76.

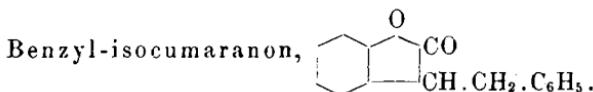


Zu einer alkalischen Lösung von 5 g 2-Methoxy-stilben- α -carbonsäure setzt man 100 g 2-prozentiges Natriumamalgam hinzu. Wenn die Wasserstoff-Entwicklungträger wird, erwärmt man schwach auf dem Wasserbaude, gießt alsdann die Lösung vom Quecksilber ab und säuert sie mit Salzsäure an. Die 2-Methoxy-bibenzyl- α -carbonsäure fällt hierbei als dickes Öl aus, welches dekantiert und in wenig Alkohol gelöst wird. Beim Stehenlassen dieser Lösung in der Kälte erhält man große, dicke, zusammengewachsene Prismen, welche bei 93—94° schmelzen.

$C_{16}H_{16}O_3$. Ber. C 75.00, H 6.25.

Gef. » 74.72, » 6.27.

Kocht man die 2-Methoxy-bibenzyl- α -carbonsäure etwa 2 Stunden mit Jodwasserstoffäure (1.96) und gießt die Reaktionsflüssigkeit in Natriumbisulfitlösung, so scheidet sich ein Öl ab, welches nach einigem Stehen strahlenförmig erstarrt. Der entstandene Körper konnte wegen seiner Unlöslichkeit in Sodalösung die erwartete 2-Oxy-bibenzyl- α -carbonsäure nicht sein; er erwies sich vielmehr bei der Analyse als das Lacton dieser Säure, das



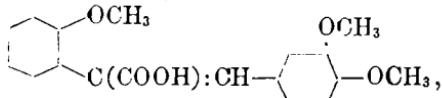
Diese mit dem Flavanon isomere Verbindung ist mit Wasserdämpfen flüchtig und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Täfelchen, welche bei 61° schmelzen.

$C_{15}H_{12}O_2$. Ber. C 80.35, H 5.35.

Gef. » 80.17, » 5.52.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali läßt sich der Lactonring aufspalten, die entstandene 2-Oxy-bibenzyl- α -carbonsäure verwandelt sich aber schon beim Umkrystallisieren aus Wasser zum Teil in ihr Lacton zurück.

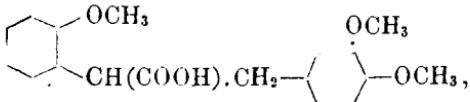
In ganz analoger Weise hat Hr. H. Stauffer die 2.3'.4'-Trimethoxy-stilben- α -carbonsäure,



durch Einwirkung von Veratrumaldehyd auf 2-Methoxy-phenylessigsäure dargestellt. Sie krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln, welche bei 185—186° schmelzen.

$C_{18}H_{18}O_5$. Ber. C 68.79, H 5.73.
Gef. » 68.91, » 5.64.

Die 2.3'.4'-Trimethoxy-bibenzyl- α -carbonsäure,



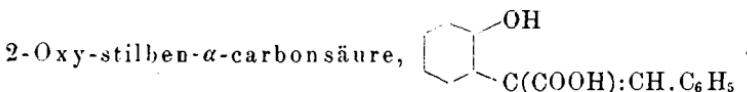
bildet kleine, körnige Krystallchen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 125.-126°.

$C_{18}H_{20}O_5$. Ber. C 68.35, H 6.32.
Gef. » 68.45, » 6.58.

Einwirkung aromatischer Aldehyde auf α -Oxy-phenylessigsäure.

Erhitzt man 6 g α -oxy-phenylessigsäures Natrium mit 4 g Benzaldehyd und 24 g Essigsäureanhydrid 12 Stunden lang auf 100°, gießt alsdann die Reaktionsflüssigkeit in Wasser und kocht bis zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids, so erhält man ein dickes Öl, welches sich durch warme, verdünnte Natronlauge in zwei Teile trennen läßt.

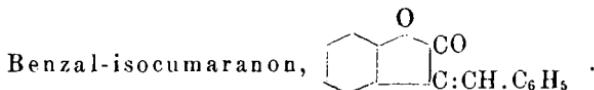
Die alkalische Lösung ergibt beim Ansäuern die



welche aber noch ziemlich stark verunreinigt ist und als braungefärbtes Öl ausfällt. Zur Reinigung löst man dieses Öl in wenig warmer Natriumcarbonat-Lösung; beim Erkalten scheidet sich das schwer lösliche Natriumsalz der 2-Oxy-stilben- α -carbonsäure in schönen Blättchen aus, welche abfiltriert und auf porösem Porzellan abgesaugt werden. Die nun in Freiheit gesetzte Säure bildet eine krystallinische Masse, welche aus verdünntem Alkohol in langgestreckten Blättchen krystallisiert.

$C_{15}H_{12}O_3$. Ber. C 75.00, H 5.00.
Gef. » 75.02, » 5.21.

Die Säure schmilzt bei 155°, indem sie Wasser abspaltet und in ihr Lacton übergeht.



Der oben erwähnte, in verdünnter Natronlauge unlösliche Rückstand krystallisierte aus Alkohol in schönen, jedoch noch bräunlich gefärbten Prismen. Zur Reinigung wird dieser Körper zunächst aus

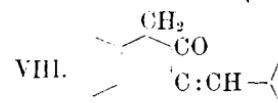
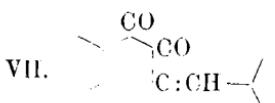
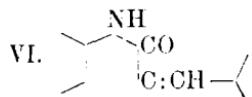
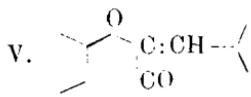
Ligroin, dann aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so gelbe, gestreifte Prismen oder gelbe, zusammengruppierte Nadeln vom Schmp. 76°.

$C_{15}H_{10}O_2$. Ber. C 81.08, H 4.50.

Gef. » 81.16, » 4.71.

Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Krystallchen schwach orange und ergeben eine gelbe Lösung. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge geht das Benzal-isocumaranon unter Sprengung seines Lactonringes in die oben beschriebene 2-Oxy-stilben- α -carbonsäure über.

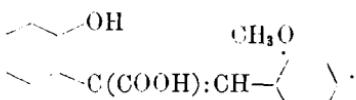
Das Benzal-isocumaranon ist das Chromogen einer neuen Farbstoffklasse, welche dasselbe komplexe Chromophor ($CO \cdot C:C$) und die Einzelchromophore in derselben Stellung (CO cyclostatisch, $C:C$ streptostatisch) wie die Oxindogenide (V) besitzt und deshalb Iso-oxindogenide genannt werden mag. Der stark ausgeprägte Farbstoff-Charakter der Iso-oxindogenide lässt es wünschenswert erscheinen, nach Iso-indogeniden (VI), Iso-carbindogeniden (VII) und Iso-desoxy-carbindogeniden (VIII) zu suchen, um so mehr, als die entsprechenden, den Oxindogeniden analog gebauten Farbstoffe (Indogenide, Carbindogenide, Desoxycarbindogenide) bereits bekannt sind.



Hr. S. Zuperfein hat noch die drei isomeren Methoxybenzaldehyde unter den oben angegebenen Bedingungen mit α -Oxyphenylessigsäure kondensiert und in allen drei Fällen die entsprechende Methoxy-2-oxy-stilben- α -carbonsäure und das zugehörige Isooxindogerid erhalten.

Alle drei Methoxy-2-oxy-stilben- α -carbonsäuren liefern, in kalter Sodalösung schwer lösliche Natriumsalze, welche sich für ihre Reinigung vorzüglich eignen. Beim Schmelzen spalten sie Wasser ab und gehen glatt in ihre Lactone über.

2'-Methoxy-2-oxy-stilben- α -carbonsäure,



Nädelchen (aus Benzol), Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 152°.

$C_{16}H_{14}O_4$. Ber. C 71.11, H 5.18.

Gef. » 71.14, » 5.45.

3'-Methoxy-2-oxy-stilben- α -carbonsäure.

Kurze, dicke Spieße (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 148°.

$C_{16}H_{14}O_4$. Ber. C 71.11, H 5.18.

Gef. » 70.92, » 5.37.

4'-Methoxy-2-oxy-stilben- α -carbonsäure.

Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 140°.

$C_{16}H_{14}O_4$. Ber. C 71.11, H 5.18.

Gef. » 71.07, » 5.21.

Die zu diesen Säuren zugehörigen Iso-oxindogenide wurden zunächst aus Benzol, dann mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Sie lassen sich durch Kochen mit alkoholischem Kali in die entsprechenden Methoxy- α -oxy-stilben- α -carbonsäuren überführen.



Gelbe, breite prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 126—127°. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure orange.

$C_{16}H_{12}O_3$. Ber. C 76.19, H 4.76.

Gef. » 76.21, » 5.02.

3'-Methoxy-benzaliso-cumaranon.

Gelbe, gestreifte Prismen (aus Alkohol). Schmp. 118—119°. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure gelb.

$C_{16}H_{12}O_3$. Ber. C 76.19, H 4.76.

Gef. » 75.97, » 5.00.

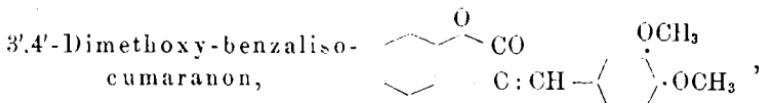
4'-Methoxy-benzaliso-cumaranon.

Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 132°. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure orange.

$C_{16}H_{12}O_3$. Ber. C 76.19, H 4.76.

Gef. » 76.33, » 5.06.

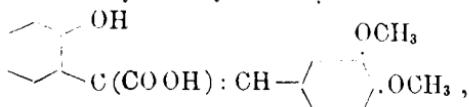
Schließlich hat Hr. H. Stauffer Veratrumaldehyd mit α -Oxy-phenyllessigsäure gepaart. Das erhaltene



wurde ganz ebenso wie das Benzal-isocumaranon gereinigt. Es bildet orangegelbe, prismatische Nadeln (aus Alkohol), welche bei 99—100° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit oranger Farbe aufgenommen werden.

$C_{17}H_{14}O_4$. Ber. C 72.34, H 4.96.
Gef. » 72.21, » 5.12.

Die 3'.4'-Dimethoxy-2-oxy-stilben- α -carbonsäure,

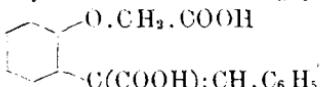


wurde in reinem Zustande durch Kochen des 3'.4'-Dimethoxy-benzal-isocumarans mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Sie ist in kalter Natriumcarbonatlösung leicht löslich und krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, welche bei 187° schmelzen, indem sie unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser das 3'.4'-Dimethoxy-benzaliscumaranon liefern.

$C_{17}H_{16}O_5$. Ber. C 68.00, H 5.33.
Gef. » 68.06, » 5.54.

Einwirkung des Brom-essigsäureäthylesters auf 2-Oxy-stilben- α -carbonsäure.

2-Stilbenyl- α -carbonsäure-glykolsäure,

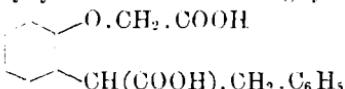


Für die Darstellung dieser Säure hat sich folgende Vorschrift bewährt:

In eine alkoholische Lösung von 1.2 g Natrium (4 Mol.) werden 3 g 2-Oxy-stilben- α -carbonsäure (1 Mol.) und alsdann 8.2 g Bromessigsäureäthylester (4 Mol.) eingetragen. Nach 12-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade setzt man 6 g gepulvertes Kalihydrat hinzu, kocht etwa zwei Stunden und verjagt den Alkohol durch Einleiten von Wasserdampf. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit fällt die 2-Stilbenyl- α -carbonsäure-glykolsäure aus und kann durch Umkrystallisieren aus Chloroform, in welchem Lösungsmittel sie schwer löslich ist, gereinigt werden. Sie bildet kleine Blättchen, welche bei $204-205^\circ$ schmelzen.

$C_{17}H_{14}O_5$. Ber. C 68.45, H 4.69.
Gef. » 68.00, 68.15, » 4.78, 4.59,

2-Bibenzyl- α -carbonsäure-glykolsäure,



Durch 2-prozentiges Natriumamalgam lässt sich die 2-Stilbenyl- α -carbonsäure-glykolsäure glatt reduzieren. Die entstandene 2-Bibenzyl- α -carbonsäure-glykolsäure löst sich schwer in Benzol und krystallisiert aus der stark eingegangten Lösung in kleinen, fest an der

Wand des Gefäßes haftenden Rosetten, welche aus weißen Nadelchen bestehen. Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt bei 165°.

$C_{17}H_{16}O_5$. Ber. C 68.00, H 5.33.
Gef. » 67.81, » 5.63.

Einwirkung des Brom-essigsäureäthylesters auf Benzyl-isocumaranon.

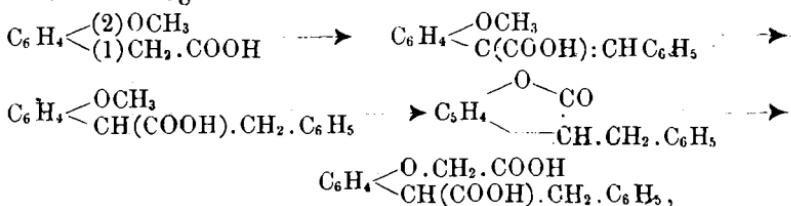
Trägt man in eine heiße, alkoholische Lösung von 1 g Natrium 2.25 g Benzylisocumaranon ein, so scheidet sich alsbald das schwerlösliche Natriumsalz der 2-Oxy-bibenzyl- α -carbonsäure in feinen Nadelchen aus. Man fügt alsdann 7 g Bromessigsäureäthylester hinzu und kocht das Gemisch 12 Stunden auf dem Wasserbade. Zu der nun durch ausgeschiedenes Bromnatrium getrübten Flüssigkeit setzt man 5 g gepulvertes Kalhydrat hinzu, kocht etwa zwei Stunden und dampft den Alkohol ab. Der mit Wasser aufgenommene Rückstand lieferte beim Zusatz von Salzsäure eine dicke, klebrige Masse, welche in warmem Benzol gelöst wurde. Beim Erkalten dieser Lösung schieden sich kleine, an der Wand des Gefäßes fest haftende Rosetten ab, welche zur Analyse noch einmal aus Benzol umkristallisiert wurden. Die so erhaltene Säure schmolz bei 165° und erwies sich als identisch mit der oben beschriebenen 2-Bibenzyl- α -carbonsäure-glykolsäure. Das Gemisch beider Präparate schmolz scharf bei 165°.

$C_{17}H_{16}O_5$. Ber. C 68.00, H 5.33.

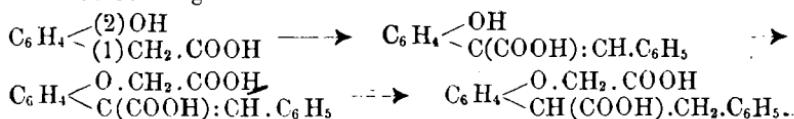
Gef. » 68.06, » 5.55.

Wir haben somit die 2-Bibenzyl- α -carbonsäure-glykolsäure auf zwei verschiedenen Wegen aufgebaut, die hier der besseren Übersicht halber kurz skizziert werden mögen:

Erster Weg:



zweiter Weg:



Diese Säure soll nun in größerer Menge dargestellt werden, und wir hoffen, sie in das Rufenol überführen zu können.

Bern, Universitätslaboratorium.