

Substanz zu 77° an. Ausbeute 0.6 g, entsprechend 47 % der berechneten.

3.020 mg Sbst.: 0.287 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N_2$ (256.15). Ber. N 10.94.

Gef. • 10.92.

Isomeres 1-Piperidino-4-nitro-naphthalin.

Der Körper wurde genau so aus dem bei 60—61° schmelzendem 1-Chlor-4-nitro-naphthalin hergestellt, wie das andere Piperidino-Derivat. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin gelbbraune Nadelchen, die bei 63—64° schmolzen. Ausbeute 0.54 g, entsprechend 44 % der berechneten.

3.255 mg Sbst.: 0.312 ccm N (18°, 745 mm). — 2.550 mg Sbst.: 0.243 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N_2$ (256.15). Ber. N 10.94. Gef. N 11.00, 10.96.

Vergleich der Umsetzungsfähigkeit des Chlors im 1-Chlor-4-nitro-naphthalin und im isomeren 1-Chlor-4-nitro-naphthalin mit Piperidin.

1.0379 g (5 MM) 1-Chlor-4-nitro-naphthalin vom Schmp. 84—85°, 20 ccm absoluter Alkohol und 2.128 g Piperidin wurden 6 Stunden zum Sieden erhitzt, das Reaktionsgemenge nach dem Erkalten in 200 ccm Wasser gegossen, mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit 5 ccm $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat-Lösung versetzt, der Chlorsilber-Niederschlag abfiltriert, getrocknet und gewogen.

Gef. AgCl 0.685 g, entsprechend 95.50 % Umsatz.

1.0379 g (5 MM) isomeres 1-Chlor-4-nitro-naphthalin vom Schmp. 60—61° wurden in genau derselben Weise wie in dem eben beschriebenen Versuch und damit parallel mit Piperidin umgesetzt.

Gef. AgCl 0.2843 g, entsprechend 39.66 % Umsatz.

48. L. Claisen: Bemerkungen zu einer Abhandlung von R. Adams und R. E. Rindfuß betreffend die Synthese von Methylen-cumaranen.

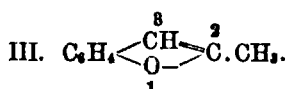
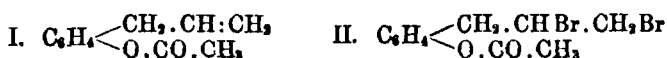
[Mitteilung aus dem Laboratorium von L. Claisen in Godesberg a. Rh.]

(Eingegangen am 22. Januar 1920.)

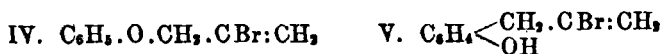
Von den durch die Umlagerung der Phenol-allyläther so leicht zugänglich gewordenen *o*-Allyl-phenolen habe ich angegeben, daß sie große Neigung zum Ringschluß besitzen, so daß man von ihnen leicht sowohl zu den isomeren Cumaranen, wie zu den wasserstoff-ärmeren Cumaronen gelangen kann¹⁾.

¹⁾ A. 401, 21, 26 [1913]; 418, 69, 79, 84 [1919].

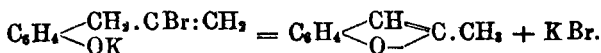
Ein Beispiel für die Umwandlung in Cumarone (nur diese kommen für das Folgende in Betracht) ist in der im März vorigen Jahres erschienenen zweiten Abhandlung gegeben worden. *o*-Allyl-phenol wird mittels Essigsäure-anhydrids in das zugehörige Acetat (I.) und dieses durch Anlagerung von Brom in das Acetat des *o*-[β , γ -Dibrom- π -propyl]-phenols¹⁾ (II.) verwandelt. Aus letzterem wird dann durch Kochen mit alkoholischem Kali das aus den Arbeiten von Stoermer²⁾ schon bekannte 2-Methyl-cumaron (III.) (Sdp. 197°) erhalten:



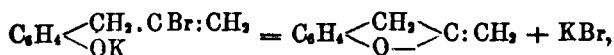
Ein zweites Verfahren, mit dem vorigen nahe zusammenhängend, ist bisher nur in einer vor 5 Jahren auf meine Veranlassung von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. eingereichten Patentschrift³⁾ beschrieben worden. Statt von den Phenol-allyläthern, wird ausgegangen von den Phenol-[β -monobrom-allyl]-äthern, die ihrerseits leicht durch Kochen der betreffenden Phenole mit β -Monobrom-allylbromid, $\text{CH}_2\text{:CBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, und Kaliumcarbonat in acetonischer Lösung zu erhalten sind. Aus gewöhnlichem Phenol z. B. stellt man sich auf diese Weise Phenol-[β -brom-allyl]-äther (IV.) dar, den man dann durch Erhitzen in *o*-[β -Brom-allyl]-phenol (V.) umlagert:



In alkalischer Lösung gekocht, geht dieses Bromallyl-phenol glatt in 2-Methyl-cumaron über:



Da die Reaktion statt zu einem Methyl-cumaron auch (und sogar noch eher) zu einem 2-Methylen-cumaran hätte führen können:



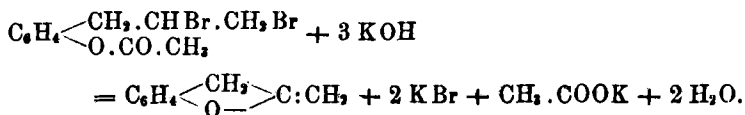
¹⁾ Dieses damals als Öl beschriebene Dibromid ist inzwischen kristallinisch erstarrt.

²⁾ A. 312, 271 [1900]; B. 48, 67 [1915].

³⁾ Klasse 120, Nr. 293956 vom 5. Februar 1915 (1. September 1916), Zus.-Pat. zu Nr. 279864; C. 1916, II 618.

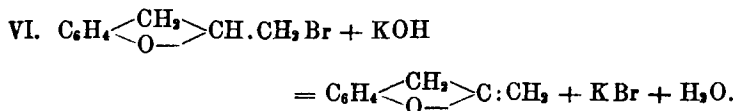
wurde für die nach diesem Verfahren gewonnenen Körper mit ganz besonderer Sorgfalt festgestellt, daß sie mit den nach anderen Methoden dargestellten zweifellosen 2-Methyl-cumaronen durchaus identisch sind.

Wie ich nun aus dem vorletzten Heft des Zentralblatts¹⁾ sehe, ist der ersterwähnte Weg auch von den HHrn. R. Adams und R. E. Rindfuß beschritten worden. Vom *o*-Allyl-phenol und einigen anderen von mir beschriebenen *o*-Allyl-phenolen ausgehend, haben sie daraus die Acetate dargestellt, daran Brom angelagert und die erhaltenen Acetat-dibromide durch Kochen mit alkoholischem Kali zersetzt. Aber im Gegensatz zu mir kommen sie zu dem Resultat, daß die so entstehenden Körper nicht Methyl-cumarone, sondern Methylen-cumarane sind:



Soweit der Auszug erkennen läßt, stützen Adams und Rindfuß ihre Ansicht weniger auf den direkten Nachweis der Verschiedenheit ihrer Methylen-cumarane von den entsprechenden (zum Teil schon bekannten) Methyl-cumaronen, als auf die folgende Überlegung, die in ihrem ersten Teil wohl richtig, in ihrem zweiten aber durchaus nicht einwandfrei ist. Als Zwischenprodukt bei der Bildung des

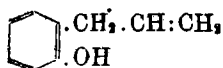
Methylen-cumarans* isolieren sie einen bromhaltigen Körper $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrO}$, dem sie die Formel eines im Methyl bromierten 2-Methyl-cumarans (VI.) geben. Bis dahin kann man zustimmen, nicht aber dem weiteren, daß ein so konstituierter Körper bei der Zersetzung mit Kali *notwendig* ein Methylen-cumaran geben muß:



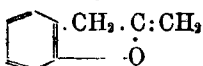
Möglich, daß dieses Methylen-cumaran zunächst entsteht, sehr unsicher aber und nicht einmal wahrscheinlich, daß es unter den obwaltenden Bedingungen (bei Gegenwart überschüssigen Kalis) auch erhalten bleibt. Die Unbeständigkeit semicyclischer Doppelbindungen und ihre Neigung, eine der beiden Bindungen in den Kern treten zu lassen, ist ja bekannt. Außerdem: Zwischen solchen Methylen-cuma-

¹⁾ C. 1919, III 1007. Ich kann mich leider nur auf diesen Auszug beziehen, da die Abhandlung selbst (Am. Soc. 41, 648) mir noch nicht vorliegt.

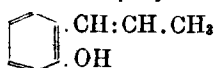
ranen und den Methyl-cumaronen würde doch genau dieselbe Beziehung bestehen wie zwischen den Allyl- und Propenyl-Verbindungen:



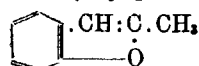
o-Allyl-phenol



Methylen-cumaran



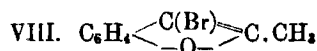
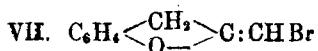
o-Propenyl-phenol



Methyl-cumaron

Man müßte sich also fast wundern, wenn unter den Bedingungen der Reaktion (Kochen der Acetat-dibromide mit überschüssigem Kali) nicht dieselbe Verschiebung der Doppelbindung einträte wie sie beim Erhitzen aromatischer Allylverbindungen mit Kali ganz allgemein stattfindet.

Auch das spricht gegen die angenommene Konstitution, daß Adams und Rindfuß aus ihrem Methylen-cumaran mit Brom ein Monobrom-Derivat (VII.) erhalten, aus dem das Brom weder mit



alkoholischem Kali, noch mit alkoholischem Silbernitrat herausgenommen werden kann. Ein solches Verhalten würde viel eher von einem im Kern bromierten Methyl-cumaron (VIII.) zu erwarten sein.

Näheres über die eingangs dieser Mitteilung erwähnten Cumaran- und Cumaron-Synthesen wird in der demnächst erscheinenden dritten Abhandlung über die *o*-Allyl-phenole gebracht werden.

44. Ernst Zerner: Über den Chemismus der alkoholischen Gärung.

(Eingegangen am 30. Dezember 1919.)

Das Connstein-Lüdeckesche Verfahren¹⁾ zur Gewinnung von Glycerin aus Zucker ist während des Krieges auch von dem gewesenen österreichisch-ungarischen Kriegsministerium im großen Maßstab ausgeübt worden, und zwar unter Leitung von Hrn. Dr. R. Reik (Wien). Im Auftrage der Heeresverwaltung wurden in Österreich ausgedehnte Laboratoriumsversuche ausgeführt, an denen sich insbesondere Prof. Dr. J. Pollak (Wien), Dr. V. Stein (Prag) und Dr. G. Weißweiler (Wien) neben dem Verfasser beteiligten. Hr. Hofrat Zeisel (Wien), sowie Prof. S. Fränkel (Wien) waren

¹⁾ B. 52, 1385 [1919].