

Zur Kenntnis des Phenylhydrocumarins

Autor(en): **Pfefferkorn, Carl**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mémoires de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles.
Chimie = Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in
Freiburg. Chemie**

Band (Jahr): **2 (1903-1907)**

Heft 2

PDF erstellt am: **07.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-306710>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Zur Kenntnis
des Phenylhydrocumarins.

Von

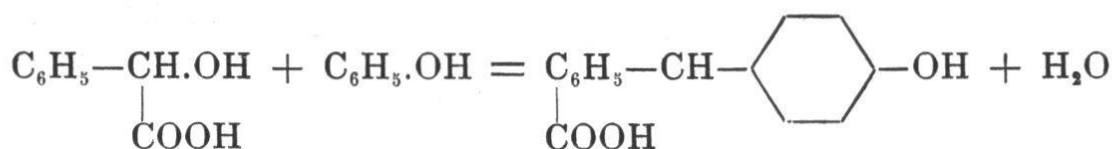
Carl Pfefferkorn,

Lic. phil. nat.

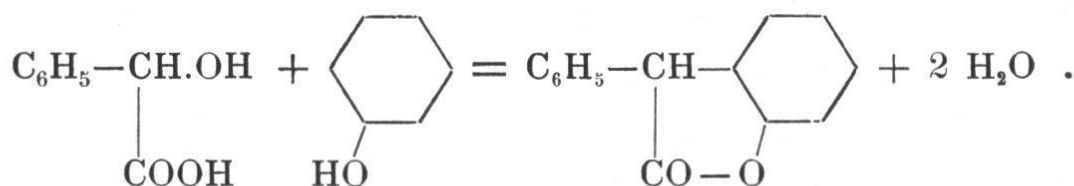
Mitteilung aus dem I. Chem. Universitäts-Laboratorium
zu Freiburg (Schweiz).

Einleitung.

Durch Kondensation von Mandelsäure mit Phenol gelangten Bistrzycki und Flatau¹⁾ zu zwei Verbindungen, deren Entstehung im Sinne der folgenden Gleichungen zu deuten ist:



und



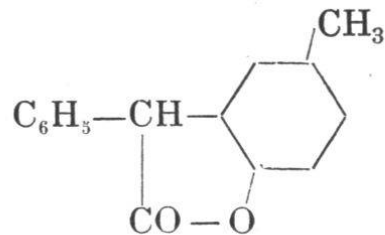
Der Mandelsäurerest greift also gegenüber dem Phenolhydroxyl entweder in die p-Stellung ein, indem eine p-Oxydiphenylessigsäure entsteht, oder er tritt in die o-Stellung zum Phenolhydroxyl, indem eine o-Oxydiphenylessigsäure gebildet wird, die unter den gewählten Reaktionsbedingungen sich sofort zu einem γ -Lacton anhydrisiert. Bistrzycki und seine Schüler haben die Reaktion nach verschiedenen Richtungen genauer untersucht und ihre Aufmerksamkeit insbesondere dem Lacton und seinen aus anderen Phenolen herzutellenden Analogen zugewendet.

Diese Lactone dürfen nämlich ein erhebliches Interesse beanspruchen. Bis zu ihrer Auffindung waren einfache γ -Lactone von Phenolsäuren sehr wenig bekannt, weil sehr

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 989 (1895) und **30**, 124 (1897).

schwer zugänglich; ja selbst die gut studierten γ -Lactone der alkoholischen Oxysäuren können als leicht zu erhaltende Substanzen nicht bezeichnet werden.

Das *o*-Oxydiphenylessigsäurelacton und mehr noch das aus dem *p*-Kresol in analoger Weise entstehende Lacton von der Formel

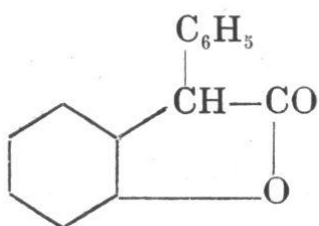


lassen sich dagegen so schnell und bequem in beliebigen Mengen darstellen, daß sie zur Zeit wohl als die am leichtesten zugänglichen γ -Lactone angesehen werden dürfen.

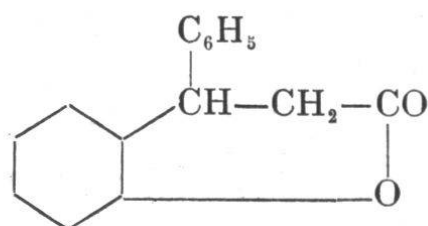
Beim genaueren Studium des *o*-Oxydiphenylessigsäurelactons haben Bistrzycki und seine Schüler namentlich die Aufspaltung des γ -Lactonringes versucht.

Es zeigte sich, daß dieser Ring verhältnismäßig leicht zu sprengen ist unter Aufnahme der Elemente des Kaliumhydroxyds, der Salzsäure (in alkoholischer Lösung), des Ammoniaks, Methylamins, Anilins und Hydrazins.

Es war nicht uninteressant, festzustellen, welche Beständigkeit der Ring ähnlich gebauter δ -Lactone bei Aufspaltungsversuchen besitzen würde. Das einfachste δ -Lacton, das Cumarin (überhaupt das am längsten bekannte Lacton), kam hierfür weniger in Betracht, weil es in seinem Lactonring ungesättigt und nicht phenyliert ist. Dagegen ist unter dem Namen Phenylhydrocumarin ein δ -Lacton bekannt, das dem *o*-Oxydiphenylessigsäurelacton ganz analog konstituiert ist:



o-Oxydiphenylessigsäurelacton.

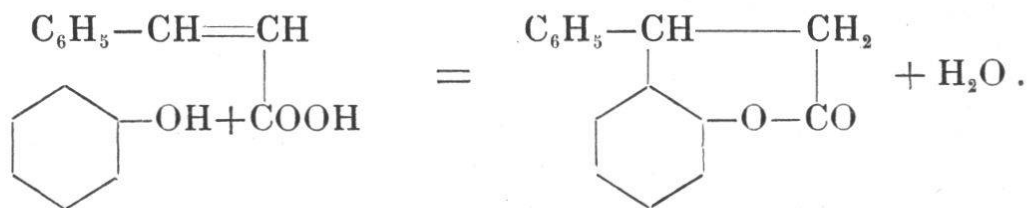


Phenylhydrocumarin.

Dieses δ -Lacton wurde zusammen mit einer Oxysäure von C. Liebermann und A. Hartmann ¹⁾ dargestellt durch Addition von Phenol an Allozimtsäure oder Zimtsäure, ein Vorgang, den die Autoren so zu deuten geneigt sind, wie es die folgenden beiden Gleichungen angeben :

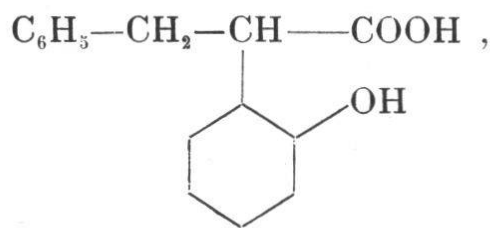


und

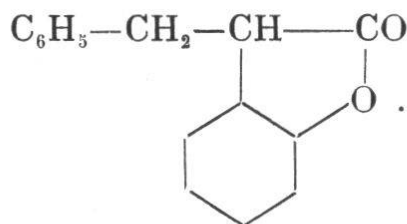


Demnach wäre die Säure als β, β -p-Oxydiphenylpropionsäure oder β -Phenylhydro-p-cumarsäure zu bezeichnen, während das Lacton als β -Phenylhydrocumarin anzusprechen wäre.

Allerdings sind diese Formeln nicht sicher, worauf Liebermann und Hartmann selbst hinweisen. Was insbesondere das Lacton betrifft, so wäre es sehr wohl denkbar, daß der Phenolrest sich an das α -Kohlenstoffatom der Zimtsäure addiert hätte :



indem bei der darauffolgenden Anhydrierung ein γ -Lacton entstanden wäre :



¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **24**, 2582 ff. (1891) und **25**, 957 (1892).

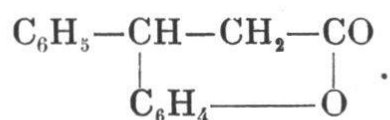
Allein letztere Formel ist weniger wahrscheinlich als die erstere. Bei ähnlichen Additionen ¹⁾ hat sich gezeigt, daß der addierte Benzolkern an dasjenige C-atom tritt, welches an die Phenylgruppe der addierenden Substanz gebunden ist.

Es sollen übrigens im hiesigen Laboratorium noch Versuche gemacht werden, die angenommene Formel des Phenylhydrocumarins sicher zu beweisen.

¹⁾ Vrgl. Koenigs und Carl, Ber. d. D. chem. Ges. **24**, 3890 (1891).

EXPERIMENTELLER TEIL.

Darstellung des Phenylhydrocumarins,



Die Darstellung des Phenylhydrocumarins erfolgte nach der Angabe von C. Liebermann und A. Hartmann¹⁾, die nur in unwesentlichen Punkten etwas modifiziert wurde:

Man erhitzt 5 g Zimtsäure, 5 g Phenol, 7 ccm konzentrierte, rohe Schwefelsäure und 7 ccm Eisessig auf dem schwach siedenden Wasserbade, nachdem man die Reagentien in der angegebenen Reihenfolge gemischt hat. Es tritt bald eine orangerote Färbung der sich bildenden Lösung ein. Nach 5—6 Stunden ist die Reaktion der Hauptsache nach beendet.

Die erkaltete dickflüssige Masse wird in dünnem Strahle unter Umrühren in kaltes Wasser gegossen, die sich abscheidende gelblichrote Paste im Scheidetrichter mit Wasser durchgeschüttelt, in Äther aufgenommen, diese ätherische Lösung abermals mit Wasser ausgeschüttelt und darauf mäßig konzentrierte Sodalösung hinzugefügt. Es entzieht diese der ätherischen Lösung die neben dem Lacton entstandene Oxysäure (Seite 97), wobei die Sodalösung sich violett färbt. Nach 2—3maligem Ausschütteln mit Sodalösung und nochmaligem Waschen mit Wasser trennt man

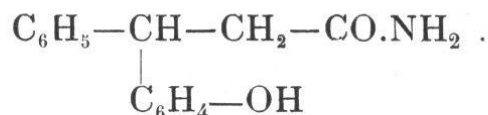
¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **24**, 2582 (1891).

die beiden Schichten möglichst gut und läßt die Ätherlösung in einer Schale an der Luft verdunsten. Dabei scheiden sich fast rein weiße Krystalle neben geringen öligen Verunreinigungen ab. Beim Trocknen der Masse auf Ton werden letztere größtenteils aufgesaugt. Der feste, nur noch schwach gelblich gefärbte Rückstand wird aus 60—70%igem Alkohol umkrystallisiert und so in Form ziemlich langer, farbloser Nadeln erhalten, welche bei 82° schmelzen. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt im besten Falle nur 12—15 % der theoretisch möglichen.

Die Aufspaltung des Cumarinringes beim Kochen der vorliegenden Verbindung mit Alkalien ist bereits von Liebermann und Hartmann untersucht worden. Sie fanden, daß zwar eine Säure entsteht, die aber ein so lebhaftes Bestreben besitzt, sich in ihr Anhydrid, das Phenylhydrocumarin, zurückzuverwandeln, daß sie in reinem Zustande nicht erhalten werden konnte.

Es wurde nun das Verhalten des Phenylhydrocumarins gegen Ammoniak untersucht.

o-Oxydiphenylpropionsäureamid,



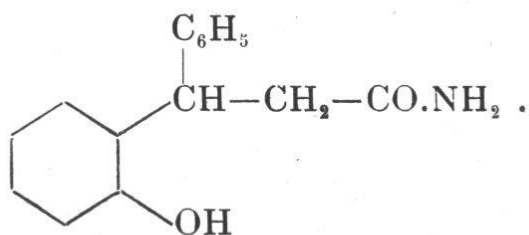
1 g des möglichst fein gepulverten Phenylhydrocumarins wurde mit 20 ccm einer kalten, etwa 35prozentigen wässerigen Ammoniaklösung übergossen und in einem gut schließenden Gefäße 3 Tage lang in der Kälte stehen gelassen. Von Zeit zu Zeit wurde das Gefäß stark geschüttelt. Schon nach etwa eintägiger Einwirkung war eine Umwandlung des Pulvers in weiße Flocken zu erkennen, welche nach 3tägigem Stehen abfiltriert, mit Wasser tüchtig ausgewaschen und aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Die dabei erhaltenen strahlig gruppierten Prismen zeigten den Schmelzpunkt 148°. Die Ausbeute entsprach etwa 80 % der von der Theorie verlangten.

Die bei 100—105° getrocknete Verbindung lieferte folgende Analysenzahlen :

- I. 0,1786 g Substanz gaben (mit Bleichromat)
 0,4880 g Kohlendioxyd und
 0,1034 g Wasser.
- II. 0,1772 g Substanz gaben
 10,0 ccm feuchten Stickstoff bei
 17° C und 713 mm Barometerstand ¹⁾ :

Gefunden :		Berechnet für C ₁₃ H ₁₅ O ₂ N :	
	I.	II.	
C	74,52 %	—	74,69 %
H	6,43 %	—	6,22 %
N	—	6,02 %	5,81 %

Aus der Analyse ergibt sich, daß das Phenylhydrocumarin, analog den aliphatischen γ -Lactonen ²⁾ und dem o-Oxydiphenyllessigsäurelacton ³⁾, die Elemente eines Moleküls Ammoniak aufgenommen hat. Was die Art dieser Addition anbetrifft, so darf man nach den Beobachtungen Cramers beim o-Oxydiphenylaminoessigsäureamid annehmen, daß sie durch eine Sprengung des Lactonringes zu stande kommt, indem das Amid der entsprechenden Oxysäure gebildet wird:



Demnach ist die Verbindung als β -Phenylhydrocumarinsäureamid oder β,β -o-Oxydiphenylpropionsäureamid zu bezeichnen.

¹⁾ Das Volumen des Stickstoffs wurde direkt über der Kalilauge abgelesen. Die Berechnung erfolgte nach den Tabellen von Wolff und Baumann (Springer, Berlin, 1886).

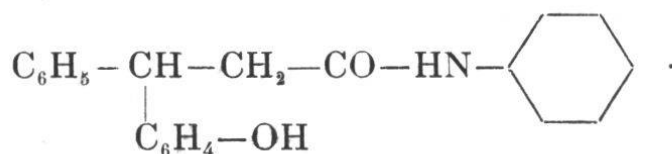
²⁾ Fittig, Ann. d. Chem. **256**, 147 (1890).

³⁾ Cramer, Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 2814 (1898).

Kalte verdünnte Salzsäure führt dasselbe bald wieder in das Lacton zurück, wie es bereits Cramer beim *o*-Oxydiphenyllessigsäureamid gezeigt hat.

Unser Oxyamid ist in der Kälte ziemlich leicht löslich in Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. Von viel heißem Wasser wird es ebenfalls etwas gelöst.

***o*-Oxydiphenylpropionsäureanilid,**



Nachdem die Addition von Ammoniak an das Lacton gelungen war, wurde versucht, auch ein aromatisches Amin, das Anilin, zu addieren.

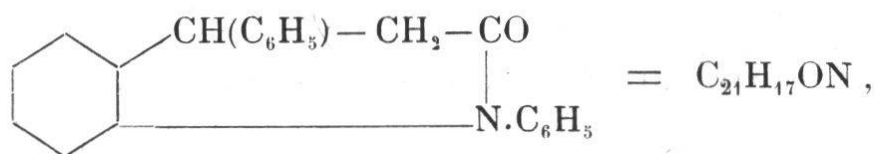
1 g Phenylhydrocumarin wurde mit überschüssigem Anilin etwa 5 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten des dicköligen Reaktionsgemisches wurde stark verdünnte Salzsäure hinzugegeben, um einerseits das überschüssige Anilin zu lösen, andererseits das entstandene Anilid auszufällen. Das sich ausscheidende bräunlich gefärbte Produkt wurde mehrmals mit kaltem Wasser durchgeschüttelt, darauf in siedendem Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Wasserzusatz zur Krystallisation gebracht. Die zu Büscheln anschließenden Krystalle schmolzen bei 156—157°.

Die Analyse der bei 100—110° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab die für das erwartete Oxysäureanilid geforderten Zahlen :

0,1668 g Substanz lieferten
0,4878 g Kohlendioxyd und
0,0909 g Wasser.

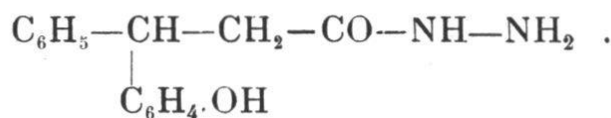
Gefunden :		Berechnet für C ₂₁ H ₁₉ O ₂ N :
C	79,76 %	79,50 %
H	6,06 %	6,00 %

Ein Phenylimid :



würde 84,28 % C und 5,68 % H verlangen. Ebenso beweist die leichte Löslichkeit des Körpers in verdünnter Kalilauge und seine unveränderte Abscheidung aus der alkalischen Lösung durch Zusatz von verdünnter Salzsäure die angenommene Konstitution eines Phenolsäureamids. In Äther ist der Körper nahezu unlöslich, leicht dagegen löslich in kaltem Alkohol und Aceton, sowie beim Erwärmen in Eisessig und Benzol.

o-Oxydiphenylpropionsäurehydrazid,



Wie Wedel ¹⁾ gezeigt hat, läßt sich eine Reihe von Lactonen in alkoholischer Lösung durch Hydrazinhydrat aufspalten, indem das Hydrazid der zugehörigen Oxysäure entsteht.

Die absolut-alkoholische Lösung von 1 g Phenylhydrocumarin wurde mit 2 g der käuflichen 50prozentigen wässerigen Lösung von Hydrazinhydrat versetzt und am Rückflußkühler auf dem schwach siedenden Wasserbade etwa 1/2 Stunde lang gekocht. Nach dem völligen Erkalten wurde unter stetem Schütteln vorsichtig Wasser hinzugesetzt, wodurch ein rein weißes Produkt ausgefällt wurde, das auf porösem Ton getrocknet und aus etwa 70%igem Alkohol umkrystallisiert wurde. Es besteht aus mikroskopisch kleinen Nadelchen, die bei 203° schmelzen.

Analysen des bei 100—110° getrockneten Körpers :

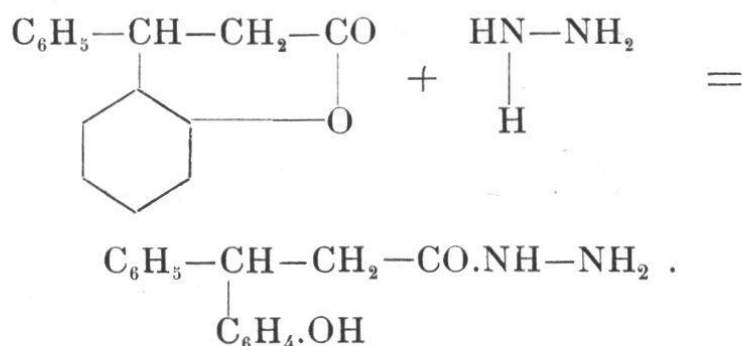
- I. 0,1558 g Substanz lieferten
- 0,4010 g Kohlendioxyd und
- 0,0929 g Wasser.

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **33**, 766 (1900).

II. 0,2508 g Substanz lieferten
21,6 ccm feuchten Stickstoff bei
18,0° und 705 mm Barometerstand.

	Gefunden :		Berechnet für C ₁₅ H ₁₆ O ₂ N ₂ :
	I.	II.	
C	70,19 %	—	70,31 %
H	6,63 %	—	6,25 %
N	—	11,28 %	10,94 %

Die Analysenzahlen bestätigen, daß die Reaktion in der oben angedeuteten Weise erfolgt ist :



Der Körper ist in verdünnter Kalilauge leicht löslich und wird durch Kohlendioxyd unverändert wieder ausgefällt. In kaltem Methyl- und Äthylalkohol ist er ziemlich schwer löslich, ebenso in Äther, unlöslich in Chloroform, Benzol und Toluol.

Es wurde auch der Versuch gemacht, durch Erhitzen über den Schmelzpunkt eine Wasserabspaltung, bezw. einen Ringschluß zu erzielen. Schon bei 210° trat Braunfärbung der Schmelze ein, aus der sich kein analysenreiner Körper isolieren ließ.

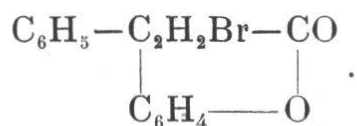
Kurzes Aufkochen einer Lösung des Säurehydrazides in Essigsäureanhydrid und Ausfällung mit Wasser lieferte ein nachträglich erstarendes Öl, das sich bei der qualitativen Untersuchung als stickstofffrei erwies und bei der quantitativen Analyse die für das reine Lacton erforderlichen Zahlen lieferte.

Auch eine Kondensation dieses Hydrazides mit Benzaldehyd wurde nach dem von Curtius ¹⁾ angegebenen Ver-

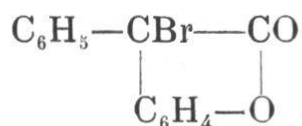
fahren versucht. Dabei wurde ein gelblich gefärbtes Öl erhalten, das selbst bei starker Kühlung nicht zum völligen Erstarren zu bringen war; ebenso blieben zahlreiche Versuche, es krystallisieren zu lassen, ohne Erfolg.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß der Lactonring des Phenylhydrocumarins durch die angewandten Reagentien ungefähr ebenso leicht aufgespalten wird, wie jener der γ -Phenolsäurelactone von Bistrzycki und Flatau.

o-Oxydiphenylbrompropionsäurelacton,



Bistrzycki und Flatau haben beobachtet, daß das o-Oxydiphenyllessigsäurelacton in Benzollösung sehr leicht und glatt, schon in der Kälte, bromierbar ist, wobei ein Bromlacton von der Formel



erhalten wird. Es ist bemerkenswert, daß das Bromatom in dieser Verbindung außerordentlich leicht austauschbar ist.

Auch das Phenylhydrocumarin läßt sich unter ähnlichen Bedingungen glatt bromieren. Zu einer Lösung von 5 g Phenylhydrocumarin in 25 ccm Benzol werden allmählich 3,6 g Brom, d. h. etwas mehr als die äquimolekulare Menge, in 10 ccm Benzol gelöst, hinzugefügt. Die Mischung erwärmt man in einem Wasserbade von 50—60° und schüttelt nach jedesmaligem Zusatz einer neuen Menge Brom so lange, bis die Braunfärbung verschwunden ist. Von Anfang an beobachtet man eine starke Entwicklung von Bromwasserstoff. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß keine sauren Dämpfe mehr entweichen und die durch das Brom hervorgerufene Braunfärbung nicht mehr verschwindet. Die Lösung bringt man nun in einem Vakuum-

exsikkator über Paraffin und Natronkalk zur Verdunstung, indem man häufig tropfenweise Ligroin zusetzt. Nach hinlänglicher Verdunstung des Lösungsmittels krystallisieren rein weiße, zu Rosetten vereinigte Nadeln aus, welche auf Ton getrocknet und aus Eisessig unter vorsichtigem Zusatz von heißem Wasser umkrystallisiert werden. Sie schmelzen bei 194° ; die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 80 % der theoretisch berechneten.

Der Körper ist in der Kälte sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, leicht in Benzol, Alkohol und Äther, in kaltem Eisessig ziemlich schwer. Von Ligroin wird er selbst beim Kochen kaum gelöst.

Wie die Analyse zeigt, liegt ein Monobromderivat vor. Für diese wurde der Körper im Vakuum über Paraffin und Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1474 g Substanz ergaben

0,0910 g Silberbromid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{13}H_{11}O_2Br$:
Br 26,27 %	26,40 %

Ein isomeres monobromiertes Phenylhydrocumarin vom Schmelzpunkt 117° haben bereits Liebermann und Hartmann ¹⁾ dargestellt durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung des Lactons in Schwefelkohlenstoff, anscheinend bei gewöhnlicher Temperatur. Sie geben an, daß die Bromierung nicht glatt verläuft, indem in der Mutterlauge viel unkrystallisierbare, harzige Substanz verbleibt.

Wahrscheinlich unterscheiden sich die beiden Bromprodukte durch die Stellung des Broms im Molekül, doch läßt sich darüber nichts Genaueres angeben. Die in der Formel der Überschrift zum Ausdruck gebrachte Annahme, daß das Bromatom in der Seitenkette steht, beruht auf der Beobachtung, daß die Verbindung, über ihren Schmelzpunkt (194°) erhitzt, Bromwasserstoff abspaltet.

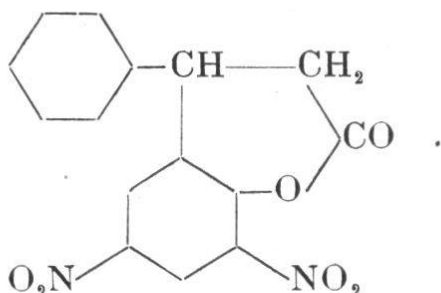
Ein Versuch, das Monobromderivat weiter zu bromie-

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **25**, 958, Anm. (1892).

ren, führte nicht zum Ziele, ebenso weitere, noch nicht abgeschlossene Versuche, das Bromatom durch andere Radikale auszutauschen.

Die Untersuchung dieses Bromproduktes soll übrigens im hiesigen Laboratorium noch weitergeführt werden.

Dinitrophenylhydrocumarin,



Nun wurde das Phenylhydrocumarin noch der Nitrierung unterworfen.

Nachdem 1 g desselben in möglichst wenig Eisessig gelöst worden, wurden zu der erkalteten Lösung 5—6 ccm konzentrierte Salpetersäure (spezif. Gew. 1,52) nach und nach unter steter Kühlung des Reaktionsgemisches mit Eis, hinzugegeben. Die gelb gefärbte Lösung wurde hierauf in ganz dünnem Strahle in Eiswasser gegossen, wobei sich ein reichlicher, hellgelber Niederschlag ausschied, der auf Ton getrocknet und aus Eisessig + Wasser umkrystallisiert wurde. Der in feinen, zu Aggregaten vereinigten Nadelchen ausfallende Körper zeigte nach nochmaliger Krystallisation den Schmelzpunkt 184°. Bei raschem Erhitzen auf dem Platinblech verpufft die Verbindung.

Analyse des bei 100 – 110° getrockneten Produkts :

0,2230 g Substanz gaben
18,8° ccm feuchten Stickstoff bei
20° und 709 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für C ₁₅ H ₁₀ O ₆ N ₂ :
N 9,04 %	8,94 %

Die Analysenzahlen stimmen auf ein Dinitroprodukt, indem ein Mononitroderivat nur 5,20 % N, ein Trinitrokörper dagegen 11,70 % N verlangen würde. Die Annahme,

daß die beiden Nitrogruppen im Phenolrest und zwar in Metastellung zu einander stehen, wie es die obige Formel angibt, ist sehr wahrscheinlich, wenn auch nicht bewiesen.

Der Körper ist in Alkohol, Äther und Ligroïn so gut wie unlöslich, dagegen beim Anwärmen ziemlich leicht löslich in Benzol und Eisessig, noch etwas leichter in siedendem Chloroform.

