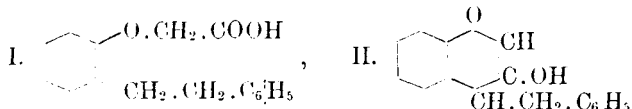


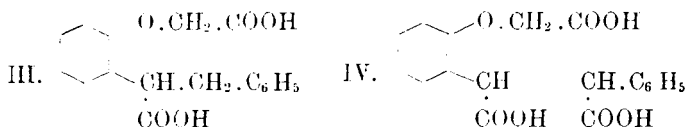
124. St. v. Kostanecki und J. Tambor: Über 2-Oxy-stilben.

(Eingegangen am 17. Februar 1909.)

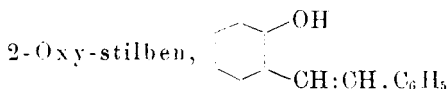
Vor drei Jahren haben Kostanecki, Rost und Szabranski¹⁾ über die 2-Bibenzyl-glykolsäure (I) berichtet, welche Säure die Elemente von nur einem Wassermolekül mehr enthält als die Muttersubstanz des Brasilins, das hypothetische Rufenol (II).



Die damals in Aussicht gestellten Versuche, diese Säure durch Wasserabspaltung unter Ringschließung in Rufenol überzuführen, ergaben nicht das gewünschte Resultat. Wir entschlossen uns deshalb, nach Säuren von der Formel III oder IV zu suchen, in der Hoffnung, daß sie durch intramolekulare Ketonbildung (sei es durch Destillation ihrer Calciumsalze oder durch Einwirkung von metallischem Natrium auf ihre Ester) Rufenol-carbonsäuren ergeben würden.



Als Ausgangsmaterial für eine mögliche Synthese der Verbindung III oder IV wurde zu einer Zeit, als wir noch keine gute Darstellungsweise für die *o*-Oxy-phenylelessigsäure verfügten, das von Funk und Kostanecki²⁾ beschriebene 2-Methoxy-stilben gewählt. Wenn nun auch die geplanten Versuche (infolge der Synthese dieser Säure auf einem anderen Wege)³⁾ bald unterbrochen wurden, wollen wir doch das bisher nicht bekannte⁴⁾ 2-Oxy-stilben hier kurz beschreiben.



Die Entmethylierung des 2-Methoxy-stilbens bot anfangs Schwierigkeiten. Sie gelang erst, als wir 2-Methoxy-stilben mit alkoholischem Kali⁵⁾ auf 160° erhitzen. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen; das unangegriffene 2-Me-

¹⁾ Diese Berichte **38**, 944 [1905]. ²⁾ Diese Berichte **38**, 940 [1905].

³⁾ s. die folgende Mitteilung. ⁴⁾ s. Beilstein, Ergänzungsband II, 540.

⁵⁾ Stoermer und Kahlert, diese Berichte **34**, 1812 [1901].

thoxy-stilben blieb ungelöst, während beim Ansäuern des Filtrats das 2-Oxy-stilben als flockiger Niederschlag ausfiel. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielten wir weiße Spieße, welche bei 147° schmolzen und sich in verdünnter Natronlauge mit grünlicher Fluoreszenz lösten.

$C_{14}H_{12}O$. Ber. C 85.71, H 6.12.

Gef. » 85.44, » 6.38.

Das 2-Acetoxy-stilben, $C_{14}H_{11}O.CO.CH_3$, bildet weiße Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 54—55°.

$C_{16}H_{14}O_2$. Ber. C 80.67, H 5.88.

Gef. » 80.31, » 6.00.

2-Acetoxy-stilbendibromid (Formel V).

Eine Schwefelkohlenstoff-Lösung von 2-Acetoxy-stilben absorbiert rasch zwei Atome Brom und hinterläßt beim Verdunsten eine weiße Krystallmasse, welche aus ziemlich viel Alkohol in langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 150° krystallisiert.

$C_{16}H_{14}Br_2O_2$. Ber. C 48.24, H 3.52.

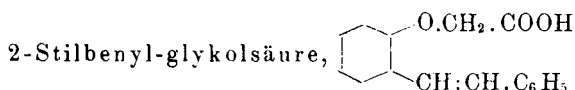
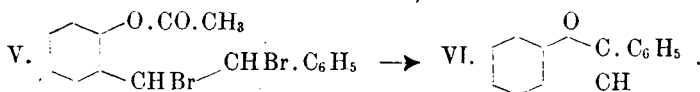
Gef. » 48.12, » 3.98.

1-Phenyl-cumaron (Formel VI).

Durch Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Natrium-äthylat wird das eben beschriebene Dibromid in eine bromfreie Verbindung übergeführt. Diese ist mit Wasserdämpfen flüchtig, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Blättchen vom Schmp. 120—121° und ist identisch mit dem von Stoermer¹⁾ beschriebenen 1-Phenyl-cumaron.

$C_{14}H_{10}O$. Ber. C 86.60, H 5.15.

Gef. » 86.85, » 5.49.

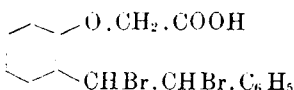


Genau in derselben Weise wie aus 2-Oxy-dibenzyl die 2-Dibenzyl-glykolsäure (I) dargestellt wurde, haben wir auch aus 2-Oxy-stilben die 2-Stilbenyl-glykolsäure erhalten. Sie krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln, welche bei 136° schmelzen.

$C_{16}H_{14}O_3$. Ber. C 75.59, H 5.51.

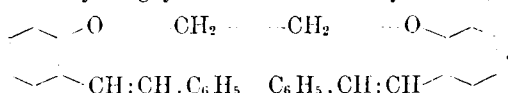
Gef. » 75.77, » 5.66.

¹⁾ Diese Berichte 36, 3981 [1903].

2-Stilbenylglykolsäure-dibromid, 

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 einmal 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.

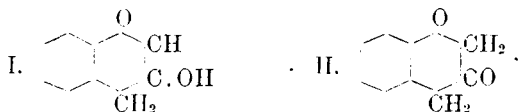
$C_{30}H_{26}O_2$. Ber. C 86.12, H 6.22.
Gef. » 86.10, 86.23, » 6.57, 6.47.

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