

Zur Chemie des 4-Hydroxy-cumarins

VII. Mitteilung: 3-Phenyl-4-hydroxy-cumarine

Von

E. Ziegler und H. Junek

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität
Graz

(Eingelangt am 5. November 1956)

Über die Synthese einiger 3-Phenyl-4-hydroxy-cumarine
wird berichtet.

Nach den Untersuchungen von E. Ziegler und H. Junek¹ entstehen beim Erhitzen von α -substituierten Malonsäure-diphenylestern auf 300° in sehr guter Ausbeute in 3-Stellung substituierte 4-Hydroxy-cumarine. Dieses „thermische Verfahren“ haben wir durch die Darstellung einiger 3-Phenyl-4-hydroxy-cumarine weiter ausgebaut. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

4-Hydroxy-cumarine	° C Schmp.	Ausbeute %	Ausbeute % früherer Autoren
3-Phenyl-6-methyl	197	96	45 ²
3-Phenyl-7-methyl	226	85	47 ³
3-Phenyl-8-methyl	222	57	10 ³
3-Phenyl-6-methoxy	215	82	90 ²
3-Phenyl-5,7-dimethyl	202	83	45 ²
3-Phenyl-6,7-dimethyl	208	88	18 ³
3-Phenyl-6,8-dimethyl	209	90	34 ²

Auch an diesen Beispielen ist es klar ersichtlich, daß unser Verfahren dem von C. Mentzer und Mitarbeitern^{2,3}, das auf der Kondensationsfähigkeit von Phenolen mit α -subst. Malonsäure-diäthylestern beruht

¹ Mh. Chem. 87, 212 (1956).

² P. Vercier, D. Molho und C. Mentzer, Bull. soc. chim. France 1950, 1248.

³ C. Mentzer, D. Molho und P. Vercier, Bull. soc. chim. France 1949, 749.

(Reaktionszeiten 48 bis 80 Stdn.), überlegen ist. Bezüglich der Schmelzpunkte wäre zu sagen, daß in drei Fällen (6-Methyl-, 8-Methyl- und 6,7-Dimethylderivat) beträchtliche Abweichungen von den Literaturangaben zu beobachten waren.

Experimenteller Teil

1. 3-Phenyl-4-hydroxy-6-methyl-cumarin²

4 g Phenylmalonsäure-bis-(p-kresol)-ester⁴ werden 1 Std. auf 300° (Kolben mit luftgekühltem Steigrohr) erhitzt. Beim Abkühlen erstarrt die Masse kristallin und wird mit Benzol-Petroläther (je 5 ccm) angerieben. Ausbeute 2,5 g = 96%. Aus Alkohol Platten, aus Chlorbenzol Spieße vom Schmp. 197°.

$C_{16}H_{12}O_3$. Ber. C 76,18, H 4,80. Gef. C 76,22, H 4,56.

2. 3-Phenyl-4-hydroxy-7-methyl-cumarin³

4 g Phenylmalonsäure-bis-(m-kresol)-ester werden 1 Std. auf 300° erhitzt und nach Entfernung des Kühlrohres langsam im Metallbad abkühlen lassen. Aufarbeitung wie oben. Ausbeute 2,35 g = 85%. Aus Alkohol Balken vom Schmp. 226°.

$C_{16}H_{12}O_3$. Ber. C 76,18, H 4,80. Gef. C 75,94, H 4,65.

3. 3-Phenyl-4-hydroxy-8-methyl-cumarin³

21,6 g o-Kresol werden mit 18 g Phenyl-malonsäure und 20,4 g $POCl_3$ 30 Min. auf 115° erhitzt. Das Rohprodukt wird mit Wasser und verd. Lauge geschüttelt, ausgeäthert und getrocknet.

3 g dieses Rohesters (er zersetzt sich während der Destillation) erhitzt man 75 Min. auf 300° und reibt dann mit Benzin-Petroläther an (1:1). Ausbeute 1,2 g = 57%; aus Chlorbenzol oder Amylacetat Platten vom Schmp. 222° (251°).

$C_{16}H_{12}O_3$. Ber. C 76,18, H 4,80. Gef. C 76,22, H 4,76.

4. 3-Phenyl-4-hydroxy-6-methoxy-cumarin²

Man erhitzt 1,96 g Phenylmalonsäure-bis-(hydrochinon-monomethyläther)-ester⁴ 1 Std. auf 300° und arbeitet das Rohprodukt nach der üblichen Art auf. Ausbeute 1,1 g = 82%. Aus Alkohol oder Chlorbenzol Platten vom Schmp. 215° (205°).

$C_{16}H_{12}O_4$. Ber. C 71,63, H 4,51. Gef. C 71,39, H 4,39.

5. 3-Phenyl-4-hydroxy-5,7-dimethyl-cumarin²

2 g Phenylmalonsäure-bis-(3,5-dimethyl-phenol)-ester werden 1 Std. auf 300° erhitzt. Ausbeute 1,13 g = 83%. Aus Alkohol oder Chlorbenzol Balken oder Spieße vom Schmp. 202°.

$C_{17}H_{14}O_3$. Ber. C 76,68, H 5,29. Gef. C 76,63, H 5,21.

⁴ Wurde in den Laboratorien der J. R. Geigy A. G. (Basel) synthetisiert.

6. *3-Phenyl-4-hydroxy-6,7-dimethyl-cumarin*³

Die nach dem Erhitzen (1 Std. auf 300°) von 4 g Phenylmalonsäure-bis-(3,4-dimethyl-phenol)-ester⁴ kristallin erstarrende Masse wird mit Benzol-Petroläther (1 : 1) angerieben. Ausbeute 2,4 g = 88%. Aus Alkohol oder Chlorbenzol Platten vom Schmp. 207 bis 208° (229°₃).

C₁₇H₁₄O₃. Ber. C 76,68, H 5,29. Gef. C 76,73, H 5,23.

7. *3-Phenyl-4-hydroxy-6,8-dimethyl-cumarin*²

Aus 3 g Phenylmalonsäure-bis-(2,4-dimethyl-phenol)-ester entstehen nach dem beschriebenen Verfahren (75 Min. auf 300°) 1,85 g = 90% vom Schmp. 208 bis 209°. Platten aus Alkohol oder Chlorbenzol.

C₁₇H₁₄O₃. Ber. C 76,68, H 5,29. Gef. C 76,73, H 5,29.

8. *Phenylmalonsäure-bis-(m-kresol)-ester*

21,5 g m-Kresol und 18 g Phenylmalonsäure werden mit 20 g POCl₃ 45 Min. auf 100° erhitzt. Nach Zusatz von H₂O und verd. NaOH erstarrt das Reaktionsprodukt. Ausbeute 20 g. Aus Alkohol Platten vom Schmp. 101°.

C₂₃H₂₀O₄. Ber. C 76,65, H 5,59. Gef. C 76,72, H 5,52.

9. *Phenylmalonsäure-bis-(3,5-dimethyl-phenol)-ester*

24 g 3,5-Xylenol und 18 g Phenylmalonsäure werden mit 20 g POCl₃ 20 Min. bei 115° umgesetzt. Gereinigt aus Alkohol. Schmp. 88°.

C₂₃H₂₄O₄. Ber. C 77,30, H 6,22. Gef. C 77,17, H 6,04.

10. *Phenylmalonsäure-bis-(2,4-dimethyl-phenol)-ester*

24 g 2,4-Xylenol werden mit 18 g Phenylmalonsäure und 20,4 g POCl₃ 30 Min. auf 100° erhitzt, das flüssige Rohprodukt dann mit verd. NaOH behandelt, ausgeäthert und der Ätherrückstand mit festem Natriumbicarbonat angerieben, wobei der Ester erstarrt. Aus Alkohol gereinigt, Schmp. 83°.

C₂₅H₂₄O₄. Ber. C 77,30, H 6,22. Gef. C 77,20, H 6,07.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der *J. R. Geigy A. G.*, Basel, durchgeführt, wofür wir danken.

Über den räumlichen Bau einfacher Atomgruppen

(Kurze Mitteilung)

Von

E. L. Forster*

(Eingelangt am 14. September 1956)

Moleküle oder Ionen vom Typus AX₂ können gestreckt (linear) gebaut sein oder gewinkelt. Bei Atomgruppen von der Art AX₃ liegen die vier Atome entweder in einer Ebene (planar) oder bilden eine drei-

* *Anschrift:* Wien XXI, Schwemmäckergasse 30.