

der Reaction noch einige Minuten, so scheidet sich allmählich eine blättrige Krystallmasse aus, welche das Kalisalz einer Säure darstellt, die daraus durch Zusatz von Salzsäure in weissen Flocken erhalten wird.

Sie wird durch Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Alkohol in bei 195° schmelzenden, farblosen, feinen Nadeln erhalten, deren Analyse Zahlen liefert, welche mit den für eine Diäthoxycumarilsäure, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, berechneten stimmen.

Diese Säure geht bei der Behandlung mit Natriumamalgam in eine, in Wasser ziemlich leicht lösliche, bei 122° schmelzende Säure über, welche wahrscheinlich die der Hydrocumarilsäure analoge Verbindung ist, mit deren Untersuchung ich aber noch beschäftigt bin.

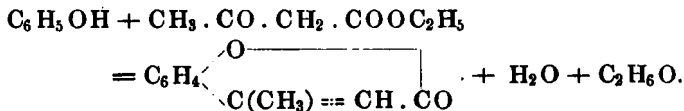
Weitere Mittheilungen über diese Verbindungen, sowie die entsprechenden, aus dem Methylumbelliferon zu erwartenden analogen Derivate hoffe ich demnächst machen zu können.

### 395. H. von Pechmann und C. Duisberg: Ueber die Verbindungen der Phenole mit Acetessigäther.

(Eingegangen am 14. August.)

[Aus dem Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

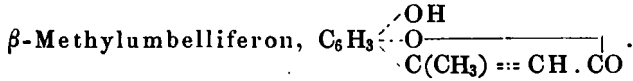
Acetessigäther und Phenole vereinigen sich in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels schon bei gewöhnlicher Temperatur zu neuen Verbindungen, welche nach Zusammensetzung und Eigenschaften als in der Seitenkette substituirte Cumarine oder Oxycumarine anzusprechen sind. Ihre Bildung wird durch folgende Gleichung erläutert:



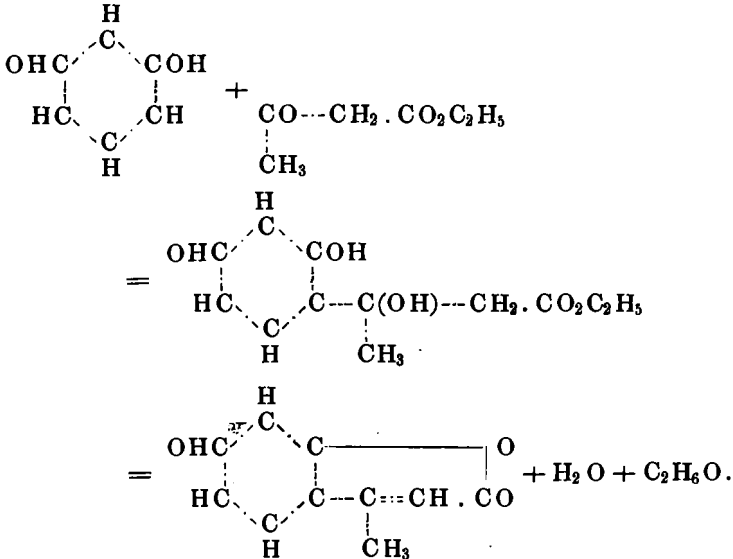
Eine nähere Untersuchung dieser Reaction hat ergeben, dass dieselbe nicht auf den Acetessigäther beschränkt ist, sondern dass die einfach substituirten Derivate desselben, sowie der von Baeyer<sup>1)</sup> entdeckte Benzoylessigäther ein analoges Verhalten an den Tag legen, so dass man also durch abwechselnde Anwendung von Phenolen und Acetessigäthern zu einer ganzen Reihe neuer cumarinartiger Verbindungen gelangen kann.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2705.

Ein genauer Einblick in die Natur dieser Körper ist durch das Studium des Produktes gewonnen worden, welches durch Einwirkung von Resorcin auf Acetessigäther entsteht, und welches seinen Eigenschaften und der relativen Stellung der Seitenketten zufolge als ein  $\beta$ -Methylumbelliferon bezeichnet werden muss.



Die Entstehungsweise dieser Verbindung wird aus folgendem Schema ersichtlich:



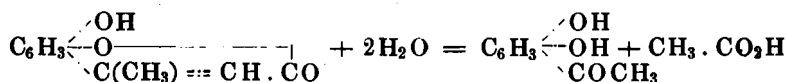
Sie ist demnach als das Lacton einer  $\beta$ -methylirten Dioxyzimmtsäure und zwar als ein in der Seitenkette methylirtes Umbelliferon aufzufassen, von dem durch die Arbeiten von Tiemann und Levy<sup>1)</sup> und Tiemann und Reimer<sup>2)</sup> nachgewiesen ist, dass es die Constitution eines Paraoxycumarins  $C_6H_3 \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \text{--- O ---} \\ \searrow \text{CH} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CO} \end{array}$  besitzt. Das

ganze Verhalten des neuen Körpers entspricht dieser Auffassung. Vor allem sind seine Lösungen in verdünnten Alkalien und in concentrirter Schwefelsäure durch eine intensiv blaue, einen Strich ins röthliche besitzende Fluorescenz ausgezeichnet, eine Erscheinung, welche mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 2215.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 993.

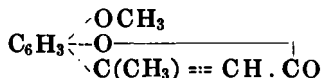
dem Verhalten des Umbelliferons (sowie des verwandten Aeskuletins)<sup>1)</sup> vollkommen übereinstimmt. Durch Erhitzen mit Kalilauge wird die Verbindung wie das Umbelliferon leicht in Resorcin übergeführt, in der Kalischmelze jedoch gelingt es unschwer, die Reaktion bei der Bildung eines Dioxyacetophenons



festzuhalten, welches sich als identisch mit dem von Nencki und Sieber<sup>2)</sup> synthetisch aus Resorcin und Eisessig mittelst Chlorzink gewonnenen Resacetophenon erwiesen hat.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid entstehen die entsprechenden Säureäther.

Wichtigere Resultate sowohl für den cumarinartigen Charakter der neuen Verbindung als auch für die relative Stellung der Kohlenstoffseitenkette zu den Phenolhydroxylen hat das Studium des Methyläthers



ergeben.<sup>3)</sup>

Derselbe befolgt in seinem Verhalten gegen Alkalien genau die Eigenthümlichkeiten des Cumarins. Während er unlöslich ist in kalter Alkalilauge, geht er beim Kochen nach kurzer Zeit vollständig in Lösung. In derselben ist dann das Salz einer unbeständigen, nicht isolirbaren Oxyssäure enthalten, welche der Cumarinsäure entspricht, denn auf Zusatz von Säuren fällt die ganze Menge der vorhandenen Substanz unverändert wieder aus. Hält man dagegen die alkalische Lösung einige Stunden lang im Sieden, so findet die Bildung der beständigen, der Cumarsäure entsprechenden  $\beta$ -Methyl-

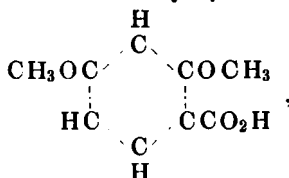
umbellmethyläthersäure  $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{OH} \\ \diagdown \text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{l} | \\ | \\ | \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  statt,

welche sich von der Cumarsäure indessen dadurch unterscheidet, dass sie durch Einwirkung wasserentziehender Mittel, sowie schon beim Kochen ihrer ammoniakalischen Lösung direkt unter Wasserabspaltung wieder in ihr Lacton verwandelt wird. Durch Einführung eines Methyls in das zweite Phenolhydroxyl gelangt man von der genannten Verbindung zu einer Säure, aus welcher durch Oxydation eine Dimethyldioxybenzoësäure gewonnen werden kann, die, wenn auch ana-

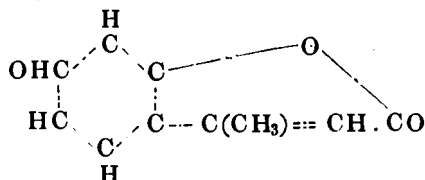
<sup>1)</sup> Tiemann und Will, diese Berichte XV, 2072.

<sup>2)</sup> Journ. für pract. Chem. 23, 147.

lytische Belege dafür noch fehlen, doch zweifellos als identisch angesehen werden muss mit der Dimethyl- $\beta$ -resorcylsäure



deren Zusammengehörigkeit mit dem Umbelliferon durch die Arbeiten von Tiemann und Parrisius<sup>1)</sup> und Tiemann und Reimer<sup>2)</sup> festgestellt worden ist. Dadurch ist der Nachweis geführt, dass in dem  $\beta$ -Methylumbelliferon die Stellung der Seitenketten die nämliche ist, wie im Umbelliferon, und ihm deshalb die Constitutionsformel



zukommt. Nachdem ein vorläufiger Versuch ergeben hat, dass die Verbindung sowohl Brom wie Wasserstoff addirt, ist damit auch der experimentelle Beweis für das Vorhandensein der in obiger Formel angenommenen doppelten Kohlenstoffbindung in der Seitenkette geliefert.

Zur Darstellung des  $\beta$ -Methylumbelliferons giesst man am zweckmässigsten eine kalte Lösung molekularer Gewichtsmengen Resorcin und Acetessigäther langsam in die 4—5fache Menge reiner concentrirten Schwefelsäure, so dass keine bedeutende Temperaturerhöhung stattfindet, und lässt nach mehrstündigem Stehen die rothgelbe Lösung auf Eis tropfen. Die ganze Menge des entstandenen Productes setzt sich dann als nahezu farbloses, sandiges Pulver ab, welches nur ausgewaschen, in kalter verdünnter Natronlauge gelöst und wieder durch Salzsäure ausgefällt zu werden braucht, um für die weitere Verwendung rein genug zu sein. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Zur Reinigung für die Analyse war es nothwendig, dieses Rohproduct nach dem Trocknen in wenig Alkohol zur Lösung zu bringen, durch Zusatz von Aether von geringen Mengen eines röthlichen Farbstoffes zu befreien und nach Concentration des Filtrates zweimal aus Alkohol umzukrystallisiren. Der neue Körper stellt dann farblose, gruppenförmig zusammengewachsene Prismen dar, welche bei 185° schmelzen.

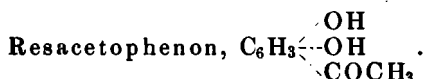
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2358.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 2378.

	Ber. für $C_{10}H_8O_3$	Gefunden	
C	68.2	68.14	68.3 pCt.
H	4.5	4.7	4.7 »

Aus kochendem Wasser krystallisirt die Verbindung in glänzenden, weissen Nadeln. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether und Chloroform, leicht in Alkohol und Eisessig. Eisenchlorid und Bleizucker geben keine Reaction; ammoniakalische Silberlösung wird beim Kochen reducirt. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie in Blättchen, in kleineren Mengen ist sie unzersetzt destillirbar. Kohlensaure Alkalien lösen die Verbindung nur wenig, dagegen ist sie leicht löslich in Ammoniak und kaustischen Alkalien; aus der ammoniakalischen Lösung fällt beim Kochen unveränderte Substanz aus. Diese Lösungen sind schwach gelb gefärbt und ausgezeichnet durch eine besonders bei starker Verdünnung hervortretende blaue Fluorescenz. Dieselbe Erscheinung zeigt die an sich farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure.

Erhitzt man die Lösung in concentrirter Kalilauge so lange zum Kochen, bis beim Verdünnen einer herausgenommenen Probe keine Fluorescenzerscheinung mehr wahrzunehmen ist, so entsteht unter vollständiger Abspaltung der Seitenkette Resorcin in nahezu theoretischer Menge, dessen Identität durch Schmelzpunkt und bekannte Reactionen festgestellt wurde. Es mag hierbei erwähnt werden, dass sich Resorcin in sehr geringen Quantitäten an dem Auftreten einer blauen Fluorescenz erkennen lässt, wenn man es in der Kälte mit etwas Acetessigäther und Schwefelsäure zusammenbringt.

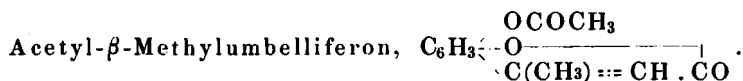


Diese Verbindung entsteht, wie schon erwähnt, aus dem  $\beta$ -Methylumbelliferon durch die Einwirkung schmelzenden Kalis und ist dieser Bildungsweise zufolge als ein Orthopara-Dioxyacetophenon zu bezeichnen. Man erhält sie am besten, wenn man die Substanz in kleinen Portionen mit der 4—5-fachen Menge Aetzkali und wenig Wasser schmilzt, bis nach 6—8 Miuten die Masse eine rothbraune Farbe angenommen hat.

Löst man nun in wenig Wasser und säuert an, so setzen sich nach einiger Zeit braungefärbte Krystalle ab, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle in feine, weisse, büschelförmig vereinigte Nadeln verwandelt werden. Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_8H_6O_3$	Gefunden
C	63.15	62.8 pCt.
H	5.3	5.2 »

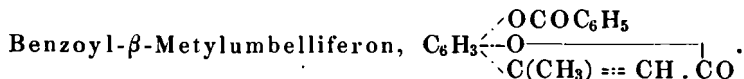
Schmelzpunkt 141—142°. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid roth. Durch Erhitzen mit Eisessig und Chlorzink entsteht ein Farbstoff, der von Alkalien mit rother Farbe aufgenommen wird und aus seiner ammoniakalischen Lösung sich in rothen Krystallnadeln abscheidet. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid wird eine aus Methylalkohol in weissen Nadelchen krystallisirende, bei 72—73° schmelzende Acetylverbindung gewonnen. Diese Eigenschaften genügen, um die Substanz als identisch mit dem Resaceto-phenon von Nencki und Sieber<sup>1)</sup> hinzustellen.



Zur Controle der Zusammensetzung des neuen Oxycumarins sind dessen Acetyl- und Benzoyläther dargestellt und analysirt worden. Ersterer entsteht bei zweistündiger Einwirkung von kochendem Essigsäureanhydrid und wird durch Zusatz von wenig Alkohol krystallinisch abgeschieden. Aus seiner ätherischen Lösung schießt er in langen, weissen Nadeln an.

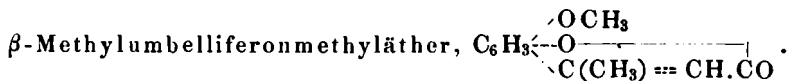
	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$	Gefunden
C	66.1	65.9 pCt.
H	4.6	4.65 »

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Aether. Schmp. 150°. In kleinen Quantitäten ist sie unzersetzt destillirbar.



Dieser Aether bildet sich beim Erwärmen von  $\beta$ -Methylumbelliferon mit Benzoylchlorid. Er ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether und krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln. Schmp. 159—160°.

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4$	Gefunden
C	72.8	72.7 pCt.
H	4.3	4.5 »



Die zweckmässigste Methode zur Darstellung dieser Verbindung besteht darin, dass man die berechneten Mengen Umbelliferon und Natrium in methylalkoholischer Lösung mit einem geringen Ueber-

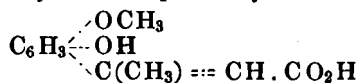
<sup>1)</sup> a. a. O.

schuss von Jodmethyl am Rückflusskühler und unter dem Drucke einer 20—20 cm hohen Quecksilbersäule erhitzt, bis die Flüssigkeit keine alkalische Reaction mehr zeigt. Der grösste Theil des schwerlöslichen Methyläthers hat sich dann krystallinisch abgeschieden und ist nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol analysenrein.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_3$	Gefunden	
C	69.4	69.33	69.2 pCt.
H	5.3	5.0	5.4 »

Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 159°. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, leichter in heissem Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung mit intensiv blauer Fluorescenz löslich. Durch Oxydationsmittel wird sie vollständig verbrannt. Von Alkalien wird sie in der Kälte nicht angegriffen, beim Erhitzen verhält sie sich in oben geschilderter Weise, indem sie unter Wasseraufnahme allmählich in die entsprechende Cumarsäure verwandelt wird, welche als

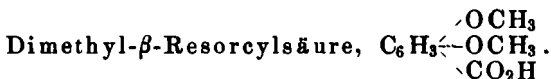
$\beta$ -Methylumbell-*p*-methyläthersäure,



bezeichnet werden kann. Zu ihrer Darstellung wird der Methyläther mit der 4fachen Menge 50procentiger Kalilauge 4—5 Stunden lang zum Sieden erhitzt, dann mit Wasser verdünnt und vorsichtig mit Salzsäure versetzt. Durch Behandeln des Niederschlages in der Kälte mit kohlen saurem Natron wird die Säure von unverändert gebliebenem Umbelliferon getrennt. Aus der alkalischen Lösung werden zuerst durch Einleiten von Kohlensäure phenolartige Nebenprodukte ausgefällt und dann auf Zusatz von Salzsäure die neue Verbindung abgeschieden, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol rein ist und analysirt wurde.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_4$	Gefunden
C	63.5	63.3 pCt.
H	5.8	5.7 »

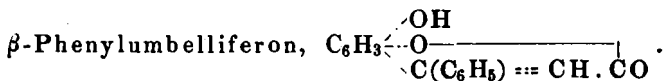
Die Säure ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und Eisessig. Aus Methylalkohol krystallisirt sie in stark lichtbrechenden, vierseitigen Tafeln, welche bei 140° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure, beim Kochen mit verdünnten Säuren, sowie merkwürdiger Weise schon beim Erhitzen ihrer ammoniakalischen Lösung wird die Säure unter Wasserabspaltung quantitativ in ihr Lacton, das  $\beta$ -Methylumbelliferon, übergeführt.



Wie schon erwähnt, gelang es durch weiteres Methyliren des oben beschriebenen Methyläthers und Oxydation der kohlenstoffhaltigen Seitenkette, von der eben beschriebenen Säure zu der Dimethyl- $\beta$ -Resorcyssäure<sup>1)</sup> von bekannter Constitution zu gelangen. Die Oxydation wurde in verdünnter alkalischer Lösung mittelst Permanganat ausgeführt. Die erhaltene Säure krystallisirte aus Wasser in feinen weissen Nadeln, welche den Schmelzpunkt 108° besaßen. Da sie in ihrem Verhalten gegen Metallsalze ebenfalls eine vollständige Uebereinstimmung mit der Dimethyl- $\beta$ -Resorcyssäure an den Tag legte, konnte auch über ihre Identität mit derselben kein Zweifel mehr herrschen. Mangel an Material machen es vorläufig unmöglich, durch eine Analyse dieses Resultat zu bestätigen.

Behufs Feststellung der Allgemeinheit der zwischen Phenolen und Acetessigäther stattfindenden Reaction wurden nach dem Resorcin auch Phenol, Ortho- und Parakresol, Hydrochinon und Pyrogallol, sowie anderseits Benzoylessigäther und Methylacetessigäther in dieser Hinsicht einer Prüfung unterzogen. Bei derselben hat sich ergeben, dass diese Körper ebenfalls zur Bildung substituierter Cumarine Veranlassung geben. Zweifach substituirte Acetessigäther dagegen, wie der Dimethyl- und der Dichloracetessigäther, liefern, wie zu erwarten, keine cumarinartigen Verbindungen, und ebensowenig können solche aus substituirten Phenolen, wie Nitrophenol und Salicylsäure, gewonnen werden.

Die zur Darstellung der im Folgenden beschriebenen Verbindungen befolgte allgemeine Methode besteht darin, die Mischung molekularer Mengen von Phenol und Essigäther in viel concentrirte Schwefelsäure zu giessen und daraus nach mehrstündigem Stehen durch Zusatz von Wasser die neugebildete Verbindung abzuscheiden.



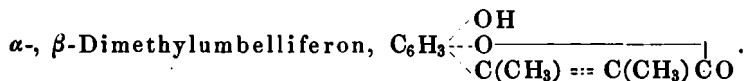
Aus Resorcin und Benzoylessigäther. Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen, deren Analyse folgendes Resultat gab:

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
C	75.6	75.8 pCt.
H	4.2	4.14 »

<sup>1)</sup> Tiemann und Parrisius a. a. O.



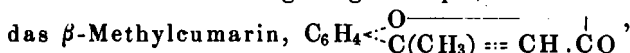
Schmp. 244°. Die alkalische Lösung ist gelblich, ohne zu fluoresciren, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure oft schwach gelb gefärbt und besitzt eine bläuliche Fluorescenz.



Aus Resorcin und Dimethylacetessigäther. Es krystallisirt aus Methylalkohol in farblosen Nadeln von ausserordentlichem Lichtbrechungsvermögen. Schmp. 256°.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_3$	Gefunden
C	69.4	69.5 pCt.
H	5.3	5.33 »

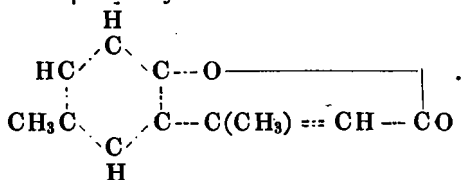
Die Lösungen in verdünnten Alkalien und in concentrirter Schwefelsäure sind nahezu farblos und besitzen eine deutliche blaue Fluorescenz. Der einfachste der hierher gehörigen Körper,



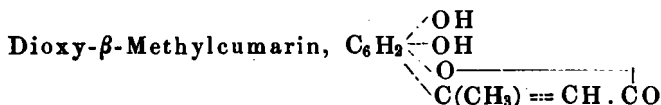
welches durch Einwirkung von Phenol auf Acetessigäther entsteht, ist in Folge der geringeren Reaktionsfähigkeit des Phenols noch nicht in solcher Menge gewonnen worden, um seine Zusammensetzung durch die Analyse bestätigen zu können. Dasselbe ist ein aus Benzol in farblosen Nadeln krystallisirender Körper, der bei 125—126° schmilzt. Gegen Alkalien, in denen es in der Kälte unlöslich ist, verhält es sich genau wie das Cumarin.

Leichter zugänglich dagegen sind die Verbindungen des Acetessigäthers mit Ortho- und Parakresol, von denen die letztere analysirt wurde. Sie kann bezeichnet werden als

Meta- $\beta$ -Methylcumarin des Toluols,



Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, farblosen, stark lichtbrechenden Nadeln. Sie ist in der Kälte in Alkalien unlöslich; beim Kochen verhält sie sich wie das Cumarin.



Dieser Körper entsteht aus Pyrogallol und Acetessigäther in theoretischer Menge. Er krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen

Nadeln, deren Analyse, welche der Güte des Hrn. C. Dünschmann zu verdanken ist, folgendes Resultat gab:

	Ber. für $C_{10}H_8O_4$	Gefunden
C	62.5	62.58 pCt.
H	4.2	4.03 »

Der Schmelzpunkt liegt bei  $235^0$ . In kaltem Wasser ist er unlöslich, leichter in heissem Wasser und in Alkohol. Die alkalische Lösung ist gelb und besitzt keine Fluorescenz, ebensowenig die Lösung in concentrirter Schwefelsäure. Die wässerig-alkoholische Lösung der Substanz giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, Bleizucker erzeugt einen gelben, krystallinischen Niederschlag. Ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen reducirt.

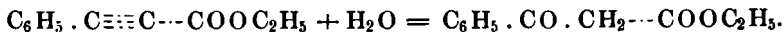
München, den 3. August 1883.

### 396. Adolf Baeyer und W. H. Perkin (jun.): Ueber Benzoylessigsäure.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Vor einiger Zeit veröffentlichte der Eine von uns (Baeyer, diese Berichte XV, 2705) die Beobachtung, dass der Phenylpropionsäureäther durch Behandlung mit englischer Schwefelsäure in Benzoylessigäther übergeführt wird:



Die Umwandlung wird in folgender Weise bewerkstelligt: 2 bis 3 kg Schwefelsäure werden bis  $0^0$  abgekühlt und dann 100 g Phenylpropionsäureäther tropfenweise unter fortwährendem Umrühren langsam zugesetzt, so dass die Temperatur nie über  $+3^0$  steigt. Das Ganze wird dann 2—3 Stunden stehen gelassen.

Die hellbraune Flüssigkeit wird zunächst auf Eis gegossen und die so erhaltene trübe Masse mehrmals mit Aether umgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird darauf mit sehr verdünnter Sodalösung gewaschen und am besten über kohlensaurem Kali getrocknet, welches dem Aether schmierige Substanzen entzieht. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt der rohe Benzoylessigäther als gelbes Oel zurück. Um den Aether ganz rein zu bekommen, schüttelt man ihn zunächst mit sehr verdünnter Natronlauge, filtrirt durch ein nasses Filter, säuert die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten reinen Benzoylessigäther, wie durch die folgende Analyse bewiesen ist: