

werden, da dem analogen  $\beta$ -Naphthochinon im Chinolin zwei verschiedene Stellungen entsprechen.

Wir haben bei den oben besprochenen Abkömmlingen des Orthooxychinolins lediglich wegen der Analogie mit den entsprechenden Derivaten des Naphtols angenommen, dass diese Substanzen auch die dem  $\alpha$ -Naphthochinon entsprechende Stellung im Molekül des Chinolins einnehmen, so dass das Amidooxychinolin als B-1-4-Derivat angenommen wurde. Einen sicheren experimentellen Beweis für diese Annahme haben wir bisher noch nicht gefunden.

Dahingegen liess sich nachweisen, dass diese Substanzen durch Substitution nur im Benzolkern des Chinolins entstanden sind, da das Amidooxychinolin durch Oxydation mit Permanganatlösung sich ganz glatt in Pyridindicarbonsäure überführen liess. Zu letzterem Zweck wurde das schwefelsaure Salz des Amidooxychinolins mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in verdünnter alkalischer Lösung oxydirt. Die Reaktion verläuft anfangs in der Kälte, später wird sie durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Die Isolirung der Pyridindicarbonsäure geschah in bekannter Weise.

So wie das Orthooxychinolin sind auch seine Isomeren im Stande, mit Diazosalzen Farbstoffe zu bilden. Sehr schön ist der Azofarbstoff aus Diazosulfanilsäure und Paraoxychinolin, welcher leicht in prächtigen orangegelben Prismen erhalten wird. Der entsprechende Azofarbstoff des Metaoxychinolins ist ebenfalls orangefarben. Wir beabsichtigen, die aus letzteren Farbstoffen erhältlichen Amidooxychinoline darzustellen und namentlich bezüglich ihrer Fähigkeit, Chinone zu bilden, zu untersuchen.

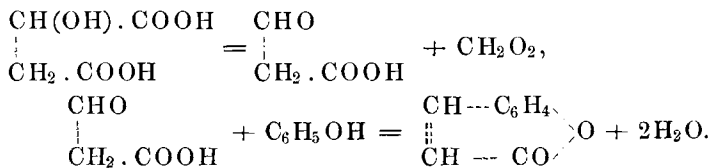
### 397. H. von Pechmann und W. Welsh: II. Ueber einige neue Cumarine.

[Mitth. aus dem Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. Juli.)

Vor Kurzem hat der Eine von uns in diesen Berichten XVII, 929 eine Reaktion beschrieben, durch welche die direkte Ueberführung von Phenolen in Cumarine ermöglicht worden ist. Dieselbe beruht auf der combinirten Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und Phenolen auf Aepfelsäure und kann durch die Annahme erklärt werden, dass der in der ersten Phase der Reaktion durch Abspaltung von Ameisensäure aus der Aepfelsäure entstehende Halbaldehyd der Malonsäure sich in einer zweiten Phase mit dem Phenol nach Art der

Aldehydcondensationen und unter Bildung von 2 Molekülen Wasser zu dem Cumarin verbindet. Folgende Gleichungen drücken diesen Vorgang aus:



In der citirten Abhandlung wurde gezeigt, dass man mittelst dieser Reaction vom gewöhnlichen Phenol zum Cumarin, vom Resorcin zum Umbelliferon und vom Pyrogallol zum Daphnetin gelangen kann. Es erübrigte jetzt noch, die geschilderte Reaction in Bezug auf ihre allgemeine Anwendbarkeit genauer zu untersuchen. Wir haben zu diesem Zwecke die Hauptrepräsentanten der Phenole in Gegenwart von Schwefelsäure auf Aepfelsäure einwirken lassen und zwar unter den Bedingungen, welche früher bei der Darstellung des Umbelliferons näher beschrieben worden sind.

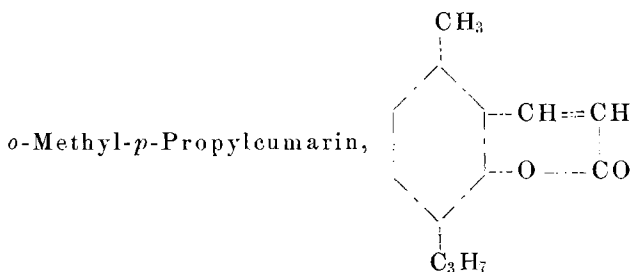
Es hat sich ergeben, dass unter diesen Umständen zwar alle von uns angewandten Phenole, mit Ausnahme des Phloroglucins, sich mit Aepfelsäure zu cumarinartigen Verbindungen vereinigen lassen, dass indessen die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Phenole gegen diese Säure eine sehr verschiedene ist. Während Resorcin, Orcin und Pyrogallol reichliche Mengen der entsprechenden Cumarine lieferten, erhielten wir aus Phenol, Kresol, Thymol, Hydrochinon und Naphtol nur geringe Ausbeuten an den gesuchten Verbindungen.

Die neuen Cumarine, welche wir etwas genauer untersucht haben, sind in Folgendem beschrieben. Sowohl in ihren physikalischen, wie in ihren chemischen Eigenschaften zeigen sie eine vollständige Analogie mit den schon bekannten Gliedern dieser Körperklasse. So sind sie theils durch ihren charakteristischen Geruch, theils durch die eigenthümlichen Fluorescenzerscheinungen ihrer Lösungen ausgezeichnet; auch geben sie alle Reactionen der Cumarine, so namentlich diejenige, durch Einwirkung von Alkalien unter Wasseraufnahme in Säuren überzugehen, welche in einer unbeständigen, der Cumarinsäure, und in einer beständigen, der Cumarsäure entsprechenden Modifikation auftreten können.

#### Thymol und Aepfelsäure.

Lässt man in der früher geschilderten Weise concentrirte Schwefelsäure auf ein inniges Gemenge molekularer Quantitäten von Thymol und Aepfelsäure einwirken und giesst das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten in Wasser, so scheidet sich neben unangegriffenem Thymol die neue Verbindung harzförmig ab. Man versetzt hierauf vorsichtig

mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion, extrahirt mit Aether und unterwirft den nach dem Wegkochen desselben bleibenden syrupförmigen Rückstand aus einer Retorte der Destillation. Das Destillat verwandelt sich in einer Kältemischung nach einiger Zeit in eine farblose Krystallmasse, welche durch Ausbreiten auf einer porösen Platte von anhängendem Oel befreit werden kann. Durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol wird die neue Verbindung in Form farbloser Nadelchen erhalten. Nach Entstehungsweise und Analyse liegt in ihr ein Cumarin des Cymols vor, nämlich das



Ber. für  $C_{13}H_{14}O_2$

C 77.2

H 6.9

Gefunden

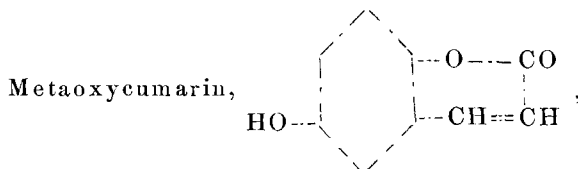
76.6 pCt.

7.2 »

Die Verbindung krystallisirt aus Wasser oder sehr verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nadeln und besitzt einen angenehmen, zugleich an Thymol und Cumarin erinnernden Geruch. Sie schmilzt bei  $53^{\circ}$  und destillirt unzersetzt zwischen  $220$ — $230^{\circ}$ . Sie ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Chloroform. Gegen Alkalien verhält sie sich wie das gewöhnliche Cumarin.

#### Hydrochinon und Aepfelsäure.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf diese beiden Körper entsteht ein Oxycumarin, welches mit dem Umbelliferon isomer ist und als



bezeichnet werden muss. Es liegt in diesem Körper die Muttersubstanz des von Tiemann und Müller<sup>1)</sup> aus Metamethoxysalicylaldehyd mittelst der Perkin'schen Reaktion gewonnenen Metamethoxycumarins vor.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1996.

Zu seiner Darstellung werden 12 g Aepfelsäure und 10 g Hydrochinon zusammengeschmolzen und mit 20 g concentrirter Schwefelsäure im Oelbad auf 150—160° erhitzt. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion lässt man abkühlen und fällt die neue Verbindung durch Zusatz von Wasser aus. Zur Reinigung wird sie in verdünnter Natronlauge aufgenommen, durch Einleiten von Kohlensäure wieder abgeschieden und schliesslich durch Umkrystallisiren aus viel kochendem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, in Form farbloser Nadeln gewonnen. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung der Verbindung.

Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
C 66.7	66.7 pCt.
H 3.7	3.7 »

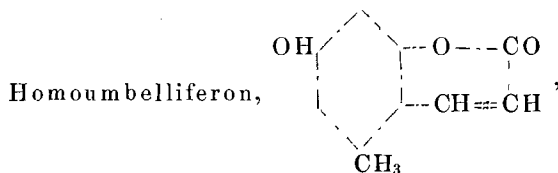
Schmelzpunkt 248—250°. Der Körper ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. Von concentrirter Schwefelsäure wird er farblos gelöst. Die Lösung in Alkalien ist ebenfalls farblos und zeigt keine Fluorescenzerscheinung. Eisenchlorid giebt keine Reaction.

Acetylverbindung. Das Metaoxycumarin wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in ein Acetylderivat verwandelt, welches aus verdünntem Alkohol in prächtigen Nadeln krystallisirt. Schmelzpunkt 147°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

#### Orcin und Aepfelsäure.

Erhitzt man eine innige Mischung molekularer Mengen dieser beiden Substanzen mit dem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf einem Drahtnetze bis zum beginnenden Schäumen und entfernt hierauf die Flamme, so vollzieht sich unter lebhaftem, periodisch wiederkehrendem Aufbrausen die Einwirkung in wenigen Minuten von selbst. Giesst man nun in Wasser oder, beim Arbeiten mit grösseren Portionen, auf Eis, so wird das Reaktionsprodukt in farblosen, nach kurzer Zeit krystallinisch werdenden Flocken abgeschieden, welche von Alkalien mit intensiv blauer Fluorescenz aufgelöst werden.

Die Reaction ist so elegant, dass sie sich zu einem Vorlesungsversuch eignet und verläuft quantitativ. Die neue Verbindung ist homolog mit dem Umbelliferon und kann als



bezeichnet werden. Für die Analyse wurde das Rohprodukt in ver-

dünnter Natronlauge aufgenommen, mit Schwefelsäure wieder ausgefällt und einige Male aus Aceton umkrystallisirt. Auf diese Weise wurden gelbliche Täfelchen gewonnen, welche folgende Zahlen gaben:

	Ber. für $C_{10}H_8O_3$	Gefunden
C	68.1	67.8 pCt.
H	4.5	4.5 »

Schmelzpunkt  $248^{\circ}$ . Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Wasser, Benzol und Chloroform. In physikalischer und chemischer Hinsicht zeigt sie die grösste Aehnlichkeit mit dem Umbelliferon. Mit Alkalien bildet sie blau fluorescirende Lösungen, welche beim Erwärmen farblos werden. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt ebenfalls eine blaue Fluorescenz. Eisenchlorid giebt keine Reaction.

Verhalten in der Kalischmelze. Wie alle Cumarine, deren Verhalten gegen schmelzendes Kali studirt worden ist, so erleidet auch das Homoumbelliferon Spaltung in Essigsäure und einen Aldehyd. Letzterer erwies sich als identisch mit dem Orcylaldehyd, welcher von Tiemann und Helkenberg <sup>1)</sup> mittelst der Chloroformreaction aus Orcin erhalten worden ist.

Zur Darstellung dieses Körpers aus dem Homoumbelliferon wurde letzteres vorsichtig mit 5 Theilen Aetzkali geschmolzen, bis eine Probe nach dem Ansäuern und Aufkochen beim Versetzen mit verdünnter Natronlauge nicht mehr oder nur noch schwach fluorescirte. Hierauf wurde in Wasser gelöst, angesäuert, mit Aether extrahirt und unter Zusatz von Thierkohle aus Wasser umkrystallisirt. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_8H_8O_3$	Gefunden
C	63.1	62.6 pCt.
H	5.2	5.2 »

Schmelzpunkt  $179^{\circ}$ . Löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Eisenchlorid giebt eine rothbraune Reaction. Dass in dieser Verbindung wirklich ein Aldehyd vorliegt, ergibt sich auch aus ihrem Verhalten gegen Phenylhydrazin, mit welchem Reagens sie eine schön krystallisirende Verbindung eingeht.

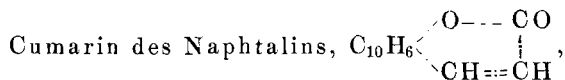
Acetylverbindung. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das Homoumbelliferon in einen Acetyläther verwandelt, welcher bei  $126-127^{\circ}$  schmilzt und, wie nicht anders zu erwarten, identisch mit dem Homacetoxycumarin ist, das Tiemann und Helkenberg <sup>2)</sup> mittelst der Perkin'schen Reaction aus Orcylaldehyd dargestellt haben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1001.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 1002.

$\beta$ -Naphthol und Aepfelsäure.

Unter den bekannten Bedingungen vereinigen sich diese beiden Körper zu einer Verbindung, welche als ein



betrachtet werden muss. Dasselbe erwies sich als verschieden von dem  $\beta$ -Naphthocumarin, welches Kauffmann<sup>1)</sup> aus  $\beta$ -Naphtholaldehyd dargestellt hat, was nicht befremden kann, da theoretisch zwei vom  $\beta$ -Naphthol sich ableitende Cumarine denkbar sind.

Die neue Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schwach gelblichen Nadeln, die analysirt wurden.

	Ber. für $C_{13}H_8O_2$	Gefunden
C	79.59	78.7 pCt.
H	4.08	4.1 »

Schmelzpunkt  $141^{\circ}$ . Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, Essigsäure, Benzol und Chloroform. Gegen Alkalien verhält sie sich wie das Cumarin des Benzols.

Aus  $\alpha$ -Naphthol konnten mittelst der Aepfelsäurereaktion nur Spuren eines krystallisirenden Condensationsproduktes gewonnen werden.

## Phloroglucin und Aepfelsäure.

Nach den geläufigen Anschauungen über die Natur des Aesculetins, insbesondere den Untersuchungen von Will<sup>2)</sup> über diesen Körper, gilt derselbe als ein Dioxycumarin, welches zum Phloroglucin in derselben Beziehung steht, wie z. B. das Daphnetin zum Pyrogallol und man hätte deshalb erwarten sollen, dass das Aesculetin mittels der Aepfelsäurereaktion aus Phloroglucin synthetisch dargestellt werden könnte. Diese Vermuthung bestätigte sich jedoch nicht, denn es war unmöglich, unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen irgend eine Substanz von cumarinartigem Charakter aus Aepfelsäure und dem genannten Phenol zu gewinnen.

Wenn schon deshalb gegen die Annahme, dass das dem Aesculetin zu Grunde liegende Trioxybenzol das Phloroglucin ist, Bedenken erhoben werden müssen, so wurden diese Zweifel noch durch folgende Betrachtung bestärkt:

Bei einer Vergleichung der durch Einwirkung von Phenolen auf Acetessigäther entstehenden, in der Seitenkette methyilirten Cumarine mit den gewöhnlichen Cumarinen hat sich ergeben, dass diejenigen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 804.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2114.

Glieder dieser beiden Gruppen, welche sich von demselben Phenol ableiten, in ihrem ganzen Verhalten und namentlich in ihren Farbenreaktionen die grösste Analogie an den Tag legen. Da nun das durch Condensation von Acetessigäther mit Phloroglucin gebildete Dioxy-cumarin, über welches demnächst berichtet werden soll, nicht die geringste Aehnlichkeit mit dem Aesculetin besitzt, so dürfte man zu dem Schlusse berechtigt sein, dass das Aesculetin zu dem Phloroglucin in keiner Beziehung steht. Allem Anscheine nach ist es demnach das dritte, kürzlich von Barth und Schreder<sup>1)</sup> dargestellte isomere Trioxybenzol, das Oxyhydrochinon, welches dem Aesculetin zu Grunde liegt, und es soll der Versuch gemacht werden, diese Ansicht durch die Synthese des Aesculetins aus Oxyhydrochinon zu bestätigen.

**398. W. H. Perkin (junior): Ueber die Einwirkung von Dibrombernsteinsäureäther auf Malonsäureäther.**

[Mith. aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. Juli.)

Trimethylentetracarbonsäureäther (1, 1, 2, 3)<sup>2)</sup>.

Zu einer Lösung von 4 g Natrium in etwa 50 g absolutem Alkohol wurden 14 g Malonsäureäther unter Abkühlung zugegeben, und dann nach und nach eine alkoholische Lösung von 28 g Dibrombernsteinsäureäther hinzugefügt.

Es fand eine lebhafte Reaction statt, so dass es nöthig war nach jedem Zusatz von Bromid gut abzukühlen.

Das stark gelb gefärbte Produkt wurde dann bis zur neutralen Reaction (nach etwa 2 Stunden) auf dem Wasserbad erwärmt, mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene Oel mit Aether ausgezogen.

Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein bräunlich gefärbtes Oel zurück, welches zunächst in Vacuum (bei 85 mm) sehr sorgfältig fraktionirt wurde. Bei der ersten Destillation ging etwa die Hälfte zwischen 235—255° über, und schliesslich nach oft wiederholtem Fraktioniren bekam man ein farbloses Oel, welches bei 245—247° (bei 85 mm) constant übergang und folgende Zahlen bei der Analyse gab.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub>	Gefunden
C	54.54	54.04 pCt.
H	6.67	7.16 »
O	38.79	38.80 »

<sup>1)</sup> Monatshefte f. Chem. IV, 176.

<sup>2)</sup> In Bezug auf die Nomenclatur vergl. Baeyer, diese Berichte XVII, 960.