

494. H. v. Pechmann und J. B. Cohen: Ueber die Verbindungen der Phenole mit Acetessigäther.

[Dritte Mittheilung.]¹⁾

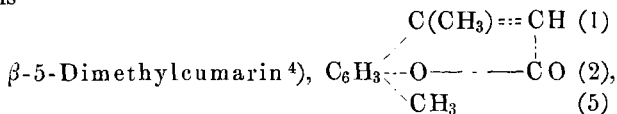
[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]
 (Eingegangen am 16. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschlusse an die früher ²⁾ beschriebenen in der Seitenkette substituirtten Cumarine haben wir noch einige andere in diese Klasse gehörige Verbindungen dargestellt und damit weitere Belege für die Allgemeinheit der Reaction, welcher sie ihre Entstehung verdanken, beigebracht. Bei einer Vergleichung der aus Acetessigäther gewonnenen Cumarine mit den gewöhnlichen Cumarinen hat sich ferner herausgestellt, dass diejenigen Glieder beider Reihen, welchen das natürliche Phenol zu Grunde liegt, in allen Eigenschaften und besonders in ihren Farbenreactionen die grösste Analogie an den Tag legen. Ein Blick auf die am Ende dieser Mittheilung befindliche Tabelle wird dies bestätigen.

Die Darstellung der im Folgenden beschriebenen Verbindungen fand nach der allgemein anwendbaren, für das β -Methylumbelliferon gegebenen Vorschrift statt.

Parakresol und Acetessigäther.

Das durch Vereinigung von Parakresol mit Acetessigäther entstehende, schon früher ³⁾ beschriebene Cumarin des Toluols kann auch als



¹⁾ In der 2. Mittheilung, diese Berichte XVII, 2129, soll es S. 2134, Zeile 8 von oben β -Methylumbelliferonmethylätherdibromid statt β -Methylbromumbelliferonmethylätherdibromid heissen und ist die Formel dementsprechend abzuändern.

²⁾ v. Pechmann und Duisberg, diese Berichte XVI, 2119.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2127.

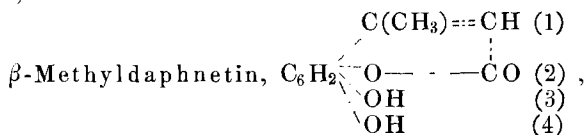
⁴⁾ Vgl. A. Baeyer: Zur chemischen Nomenclatur, diese Berichte XVII, 960.

bezeichnet werden. In der citirten Abhandlung war unerwähnt geblieben, dass diese Verbindung bei 148° schmilzt und durch die Analyse ihre Zusammensetzung bestätigt wurde.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2$	Geunden
C 75.9	75.8 pCt.
H 5.8	5.7 »

Pyrogallol und Acetessigäther.

Das durch Verbindung dieser beiden Substanzen entstehende Dioxycumarin ist ebenfalls schon beschrieben worden ¹⁾. Dasselbe muss, nachdem unterdessen die Constitution des Daphnetins ²⁾ aufgeklärt worden ist, als



aufgefasst werden. Es gleicht dem Daphnetin in jeder Hinsicht. Ausser den schon früher angeführten Reaktionen hat es noch folgende mit demselben gemeinsam: Kocht man mit Bisulfit, bis alles gelöst ist, so ruft Eisenchlorid eine intensiv blaue Farbenercheinung hervor, versetzt man aber die Bisulfitlösung mit Ammoniak und dann mit Ferricyankalium, so tritt eine rothgelbe Reaktion ein.

Da die von Wittenberg ³⁾ unter dem Namen »Allylendigallein« beschriebene Substanz nach Entstehungsweise und Eigenschaften für identisch mit dem β -Methyldaphnetin angesehen werden muss, so dürfte die Nichtexistenz eines Körpers von der Zusammensetzung des Allylendigalleins als bewiesen gelten.

Orcin und Acetessigäther.

Die durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Orcin und Acetessigäther entstehende Verbindung ist schon von Wittenberg ⁴⁾ dargestellt und analysirt worden. Da dessen analytische Resultate erheblich von den unserigen abweichen, haben wir den Körper etwas näher untersucht und gezeigt, dass derselbe, wie nicht anders zu erwarten war, ebenfalls in die Klasse der Cumarine aufzunehmen ist. Er muss als ein Methylderivat des von v. Pechmann und Welsh ⁵⁾ aus Orcin und Aepfelsäure dargestellten Homoumbelliferons oder als

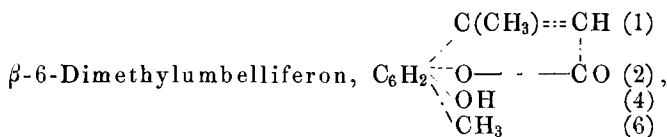
¹⁾ Diese Berichte XVI, 2127.

²⁾ Diese Berichte XVII, 933, 1081.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 26, 68.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 26, 69.

⁵⁾ Diese Berichte XVII, 1649.



aufgefasst werden. Er krystallisirt aus Alkohol in bei 248—250° schmelzenden Nadeln, welche bei dieser Temperatur theilweise sublimiren. Er ist leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Chloroform löslich, fast unlöslich in Wasser. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit gelber Farbe aufgenommen, ebenso von verdünnten Alkalien; diese Lösungen zeigen keine Fluorescenzerscheinung. Wird er durch Kochen mit Bisulfit in Lösung gebracht, so verursacht Eisenchlorid das Auftreten einer rothen Färbung, eine Reaction, welche auch dem Homoumbelliferon zukommt. Die Analyse gab folgende Zahlen:

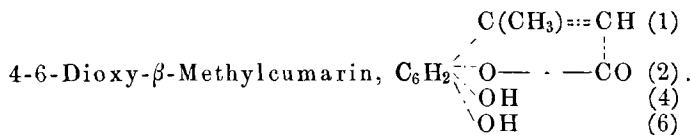
Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3$	Gefunden
C 69.5	69.2 pCt.
H 5.3	5.3 »

Acetylverbindung. Die zur Controlle dargestellte Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadelchen, die bei 195° schmelzen und leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform, schwer in Aether, nicht löslich in Wasser sind.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_4$	Gefunden
C 67.2	67.0 pCt.
H 5.2	5.0 »

Phloroglucin und Acetessigäther.

Ebenso leicht wie andere Phenole vereinigt sich Phloroglucin mit Acetessigäther unter Bildung des mit dem β -Methyldaphnetin isomeren



Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es farblose, bei 282—284° schmelzende Nadeln.

Berechnet für $C_{10}H_8O_4$	Gefunden
C 62.5	62.4 pCt.
H 4.2	3.9 »

Es ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Aether. Von verdünnten Alkalien wird es leicht aufgenommen. Seine Lösungen fluoresciren nicht. In wässriger Lösung bewirkt Eisenchlorid keine Reaction, essigsäures Blei giebt einen gelben Niederschlag. Mit Bisulfit giebt es keine Farbenreactionen. Das neue Dioxycumarin verhält sich demnach ganz anders als das Aesculetin; auf die Schlüsse, welche sich daraus für die Constitution des letzteren ziehen lassen, ist kürzlich ¹⁾ aufmerksam gemacht worden.

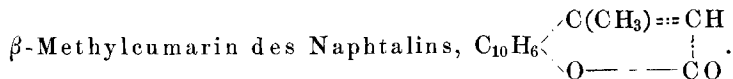
Acetylverbindung. Diese krystallisirt aus Alkohol in weissen, glänzenden Nadeln.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ O ₆		Gefunden
C	60.9	60.9 pCt.
H	4.3	4.4 »

Schmp. 138—140°. Unlöslich in Wasser, schwer in Aether, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform.

β-Naphtol und Acetessigäther.

Diese beiden Körper vereinigen sich unter Mitwirkung von concentrirter Schwefelsäure zu einem



Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, glänzenden Nadeln, welche bei 161—162° schmelzen.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ O ₂		Gefunden
C	80.0	79.6 pCt.
H	4.8	4.9 »

Es ist löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, von Wasser oder Aether wird es kaum aufgenommen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit urangrüner Fluorescenz.

Die folgende Tabelle enthält eine vergleichende Zusammenstellung der Hauptreactionen der von den gleichen Phenolen sich ableitenden Cumarine.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1651.

Schmelzpunkt	Umbelliferon 224°	β -Methyl- umbelliferon 248°	Homo- umbelliferon 248°	β -6-Dime- thylumbelli- feron 250°	Daphnetin 255°	β -Methyl- daphnetin 235°	Aeskuletin 270°	4-6-Dioxy- β -Methyl- cumarin 284°
Phenol, von dem sich der Körper ableitet								
Die Lösung in ver- dünnten Alkalien zeigt	blaue Fluorescenz	blaue Fluor- escenz mit einem Strich in's Rötliche	blaue Fluorescenz	—	—	—	blaue Fluorescenz	—
Fe ₂ Cl ₆	—	—	—	—	—	grüne Färbung	grüne Färbung	—
Mit Bisulfit gekocht, auf Zusatz von Fe ₂ Cl ₆	—	—	rothe Färbung	rothe Färbung	intensiv blaue Färbung	intensiv blaue Färbung	intensiv blaue Färbung	—
Mit Bisulfit gekocht, auf Zusatz von NH ₃ und K ₂ FeCy ₆	—	—	—	—	rothgelbe Färbung	rothgelbe Färbung	rothgelbe Färbung	—