

542. St. v. Kostanecki und C. Weber: Ueber einige Oxy-  
β-Phenyloumarine.

(Eingegangen am 27. November.)

Im Laufe seiner Arbeiten über die Synthese von Oxycumarinen hat v. Pechmann<sup>1)</sup> gezeigt, dass der Benzoylessigester ganz analog dem Acetessigester mit Resorcin reagirt. Beide Ester condensiren sich mit diesem Phenol unter ganz denselben Bedingungen (Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure) zu β-substituirten Umbelliferonen.

Da nun der Acetessigester auch mit Phloroglucin bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure leicht in Reaction tritt, so hofften wir, dass uns die Darstellung des *m*-Dioxy-β-Phenylcumarins aus dem Benzoylessigester und Phloroglucin nach der üblichen Methode ohne Schwierigkeiten gelingen werde.

Der Versuch hat aber gezeigt, dass selbst bei Anwendung von viel concentrirter Schwefelsäure und bei sehr langem Stehenlassen das gesuchte Oxycumarin nicht entsteht.

Hingegen wirkt der Benzoylessigester sehr leicht auf das Pyrogallol, wenn man auf das Gemisch beider Substanzen concentrirte Schwefelsäure einwirken lässt. Das hierbei entstehende β-Phenyldaphnetin, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, glänzenden, einen Stich ins Gelbe besitzenden Nadeln. Die Analyse der lufttrockenen Substanz zeigte, dass das Phenyldaphnetin mit einem Molekül Wasser krystallisirt:

Analyse: Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O.

Procente: C 66.18, H 4.41.

Gef. » » 66.01, » 4.65.

Beim Erhitzen auf 100<sup>0</sup> werden die Nadeln undurchsichtig und schmelzen theilweise, wobei 1 Mol. Wasser entweicht:

Analyse: Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O.

Procente: H<sub>2</sub>O 6.62.

Gef. » » 6.68.

Der Schmelzpunkt der entwässerten Substanz liegt bei 190—192<sup>0</sup>. Das β-Phenyldaphnetin ist in kochendem Wasser mit gelber Farbe etwas löslich und sehr leicht löslich in Alkohol. Von Alkalien wird es mit rother Farbe aufgenommen; diese Lösung zersetzt sich beim Stehen oder Kochen. Barytwasser erzeugt einen ziegelrothen, Bleizucker einen gelben Niederschlag. Mit Eisenchlorid erhält man eine grüne Färbung, welche auf Zusatz von Soda roth wird. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte unter Spiegelbildung reducirt. Thonerdebeize färbt das β-Phenyldaphnetin schön gelb an.

Diacetyl-β-Phenyldaphnetin, C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, entsteht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem essigsauren

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2126.

Natron. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet es breite, weisse Nadeln, die bei 133—134° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_8O_2(OCOCH_3)_2$ .

Procente: C 67.46, H 4.14.

Gef. » » 67.02, » 4.39.

Um das *m*-Dioxy- $\beta$ -Phenylcumarin zu erhalten, erwies sich das Zinkchlorid, welches schon von Wittenberg<sup>1)</sup> für die Darstellung des Dimethylumbelliferons (aus Orcin und Acetessigester) benutzt wurde, als das geeignete Condensationsmittel.

*m*-Dioxy- $\beta$ -Phenylcumarin,  $C_{15}H_{10}O_4$ . Die Condensation des Benzoylessigesters mit Phloroglucin bei Gegenwart von Zinkchlorid findet beim Erwärmen auf dem Wasserbade statt. Es ist zweckmässig, etwas Eisessig als Lösungsmittel zuzusetzen. Nach zweistündigem Erwärmen giebt man Wasser zu und filtrirt das Unge löste ab.

Das *m*-Dioxy- $\beta$ -Phenylcumarin ist selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich, sehr leicht löslich hingegen in Alkohol. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in farblosen Nadeln, die bei 234—235° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{10}O_4$ .

Procente: C 70.86, H 3.94.

Gef. » » 70.49, » 4.36.

Von Alkalien wird es mit intensiv gelber Farbe aufgenommen; die Lösungen fluoresciren nicht. Ammoniakalische Silberlösung wird selbst beim Kochen nicht reducirt. Gegen Beizen verhält es sich indifferent.

Die Eigenschaften des *m*-Dioxy- $\beta$ -Phenylcumarins lassen keinen Zweifel übrig, dass es verschieden von dem gleich zusammengesetzten Chrysin<sup>1)</sup> ist. Das Chrysin ist in Alkohol bedeutend schwerer löslich und krystallisirt in hellgelben, dünnen, glänzenden Tafeln, die erst bei 275° schmelzen. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schmutzig violett gefärbt, während eine Lösung des obigen Oxycumarins mit diesem Reagens keine Farbenreaction giebt.

Diacetyl-*m*-Dioxy- $\beta$ -Phenylcumarin,  $C_{15}H_8O_2(OCOCH_3)_2$ , krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen,  $\frac{3}{8}$  prismatischen Nadeln, die bei 180—181° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_8O_2(OCOCH_3)_2$ .

Procente: C 67.46, H 4.14.

Gef. » » 67.63, » 4.47.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass sich das Zinkchlorid auch für die Darstellung des  $\beta$ -Phenylumbelliferons und des  $\beta$ -Phenyl-daphnetins vortheilhaft verwenden lässt. Man erhält, wenn man unter

<sup>1)</sup> Vergl. die vorhergehende Mittheilung.

den bei der Darstellung des *m*-Dioxy- $\beta$ -Phenylcumarins angegebenen Bedingungen arbeitet, beide Verbindungen in vorzüglicher Reinheit. Bei der Condensation des Benzoylessigesters mit Orcin leistet das Zinkchlorid ebenfalls sehr gute Dienste, während bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure kein Oxycumarin entsteht.

Ber $\square$ , Universitätslaboratorium.

**543. P. Jannasch und J. Lesinsky: Ueber quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd.**

[VIII. Mittheilung <sup>1</sup>].]

(Eingegangen am 1. December.)

**Die Trennung des Wismuths von Kupfer.**

**1. Fällung des Wismuths in der Kälte.**

Als ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial benutzten wir die Metalle selbst in ihrem reinsten Zustande. Wir lösten hiervon je ca. 0.3 g in 5 ccm. concentrirter Salpetersäure in einer grossen Porcellanhenkelschale auf, verdünnten diese Lösung mit 50 ccm Wasser und fällten jetzt das Wismuth mit einer Mischung von 50 ccm dreiprocentigem Wasserstoffsuperoxyd und 15 ccm concentrirtem Ammoniak. Man lässt das Fällungsgemisch in langsamem Strahle unter stetem Umrühren zufließen, um etwaige Verluste bei dem lebhaften Aufschäumen der Flüssigkeit zu vermeiden. Der entstehende mattgelbe, amorphkörnige Niederschlag von Wismuthsuperoxydhydrat setzt sich in der Flüssigkeit rasch zu Boden. Die erhaltene Fällung bleibt zweckmässig einige Minuten stehen und wird vor dem Abfiltriren noch mit 100 ccm Wasser verdünnt zur Milderung der chemischen Wirkungen von Seiten der überschüssigen Reagentien auf das Filtrirpapier. Den auf das Filter gebrachten Niederschlag wäscht man unter verschiedenen Verhältnissen aus, zuerst mit einer Mischung von 2 Volumtheilen Wasserstoffsuperoxyd, 1 Vol. concentrirtem Ammoniak und 8 Vol. Wasser, alsdann mit warmem, stark verdünntem Ammoniak (1 : 8) und zuletzt nur mit heissem Wasser, bis das Waschwasser auf Platinblech keinen Rückstand mehr giebt. Um genaue Resultate zu erzielen, hauptsächlich um das Wismuth gleich bei der ersten Fällung möglichst kupferfrei zu bekommen, muss das Auswaschen anhaltend und mit peinlicher Sorgfalt geschehen. Man achte besonders darauf, dass auch die von dem Niederschlage nicht berührten

<sup>1</sup>) Vgl. diese Berichte 26, 2329.