

Das Pikrat krystallisirt in prächtigen orangegelben Nadeln und schmilzt bei 105°.

Analyse: Ber. Procente: N 10.79.
Gef. » » 10.50.

Die Arbeit soll noch auf einige andere Phenole, besonders Thy- mol, Carvacrol u. ähnl. ausgedehnt werden.

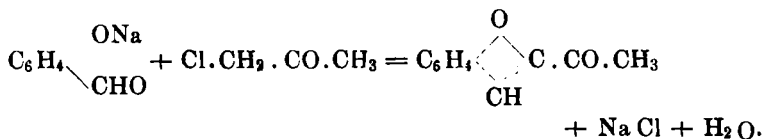
R o s t o c k . den 1. Juli 1897.

302. R. Stoermer: Weitere Synthesen von Cumaronderivaten.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 2. Juli.)

Anschliessend an die vorhergehende Mittheilung möchte ich noch ganz kurz, um mir ungestörtes Weiterarbeiten zu sichern, über einige andere neue Bildungsweisen von Cumaronabkömmlingen berichten. Lässt man auf das trockne, in Benzol suspendirte Natriumsalz des Salicylaldehyds 1 Mol. Chloraceton einwirken, so tritt unter Ab- scheidung von Kochsalz und Austritt von 1 Mol. Wasser Ringschluss ein, und es entsteht α -Acetylcumaron:



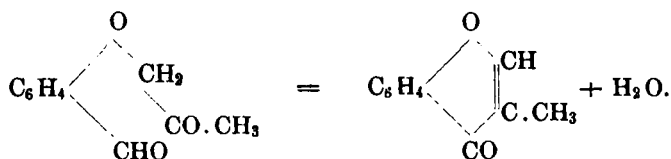
Man destillirt das Benzol auf dem Wasserbade ab und treibt die neue Verbindung mit Wasserdampfen über, die sich schon zum Theil im Kühlrohr in glänzenden, sehr angenehm riechenden Krystallen absetzt. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in organischen Lö- sungsmitteln. Aus Benzol erhält man dicke, derbe Tafeln vom Schmp. 74—75°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$.

Procente: C 75.00, H 5.00.
Gef. » » 75.18, » 5.53.

Ein intermediär entstehendes Product liess sich nicht isoliren. Durch Behandeln mit schmelzendem Aetzkali geht das α -Acetyl- cumaron in Cumaron (Sdp. 173°) und durch Oxydation mit Permanganat in die bekannte Cumarilsäure vom Schmp. 190—191° über, wodurch zugleich bewiesen ist, dass wirklich ein Derivat des Cumarons und

nicht etwa ein Pyronkörper entstanden war, dessen Bildung a priori nicht ausgeschlossen ist:



Auch reagirt das Acetylcumaron leicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin, welche Reactionen die Pyrone bekanntlich nicht zeigen, welche in Parastellung zum Sauerstoffatom die Carbonylgruppe enthalten. Die weitere Ausarbeitung dieser Synthese hat Hr. Pollack übernommen.

In ganz analoger Weise scheint der γ -Bromacetessigester und auch der Monochloraldehyd auf Salicylaldehydnatrium zu reagiren. Ich hoffe dadurch zum Cumaroylessigester $\text{C}_9\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$

und zum Benzofurfurol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{CHO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{array}$ zu gelangen.

Da, wie in voriger Mittheilung gezeigt, Phenoxyacetale leicht in Cumarone übergehen, so lag es nahe, auch die Phenoxylessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ der Condensation zu unterwerfen. Dahin angestellte Versuche zeigten, dass sich in der That das in letzter Zeit mehrfach erwähnte Ketocumaran oder Cumaranon bilden kann. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen geht ein Körper über, der den für

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$ von P. Friedländer und J. Neudörfer¹⁾ ange-

gebenen, charakteristischen, süßlichen Geruch besitzt und auch die eigenthümliche Reaction gegen Fehling'sche Lösung zeigt. Ich gedenke diese Versuche mit *p*- und *m*-substituirtten Phenolen, sowie mit höheren Halogenfettsäuren, welche ja substituirtte Phenoxyfettsäuren bilden müssen, fortzusetzen und bitte die Fachgenossen, mir die hier skizzirten Gebiete auf einige Zeit zu überlassen.

Rostock, den 1. Juli 1897.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1077.