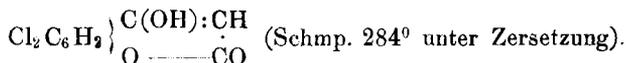
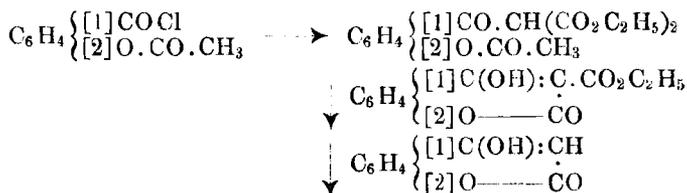


Behandelt man dieses Condensationsproduct unter geeigneten Bedingungen mit Alkalilauge, so wird die Carboxäthylgruppe verseift; es tritt die Ketonspaltung ein, und es entsteht das 2.4-Dichlor- β -oxy-cumarin,



Natürlich suchte ich nunmehr den Grundkörper dieser Verbindungen, das β -Oxycumarin selbst, darzustellen. Da man das freie Salicylsäurechlorid bis jetzt nicht kennt, so musste ich zu diesem Zweck einen Abkömmling des Salicylsäurechlorides wählen, bei dem der Wasserstoff des Phenolhydroxyls durch ein geeignetes Radical ersetzt war, das bei der Condensation, bei der Bildung des Lactonringes ausgeschieden werden konnte. Bei der Beständigkeit der Alkyläther der Phenole schien es unzweckmässig, das Phenolhydroxyl der Salicylsäure zu alkyliren, geeigneter schien eine acylierte Salicylsäure, und ich zog daher das vor vielen Jahren von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Gildemeister dargestellte Acetylsalicylsäurechlorid¹⁾ in den Kreis der Reaction. Der Erfolg war ganz der gewünschte, denn ich erhielt schon vor einiger Zeit, unterstützt von meinem damaligen Privatassistenten Hrn. Dr. Richard Anspach, durch Umsetzung von Acetylsalicylsäurechlorid mit Natriummalonsäureester den bei 101° schmelzenden β -Oxycumarin- α -carbonsäureester unter Abspaltung von Essigsäureäthylester und aus diesem durch Alkalien das bei 206° schmelzende β -Oxycumarin selbst:



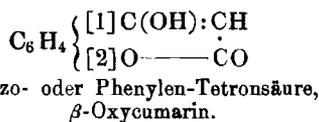
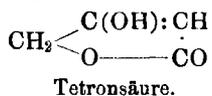
Wie der 2.4-Dichlor- β -oxycumarin- α -carbonsäureester und der β -Oxycumarin- α -carbonsäureester sind auch das 2.4-Dichlorcumarin und das β -Oxycumarin kräftige Säuren, die Sodalösung zerlegen unter Bildung wohl gekennzeichnete Natriumsalze. Mit Ammoniak in indifferenten organischen Lösungsmitteln behandelt, gaben sie wie bei der Behandlung mit wässrigem Ammoniak Ammoniumsalze, was nach A. Hantzsch²⁾ als Beweis für das Vorhandensein der sauren Hydroxylgruppe angesehen werden darf. Behandelt man die Silbersalze dieser Körper mit Halogenalkylen, so gehen sie in Alkyläther über.

¹⁾ Kekulé, Lehrbuch der organ. Chemie IV, 187.

²⁾ Diese Berichte 32, 577 [1899].

Mit Essigsäureanhydrid giebt das β -Oxycumarin das β -Acetyloxy-cumarin, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]C(O.COCH_3):CH \\ [2]O \text{-----} \dot{C}O \end{array} \right.$, Schmp. 103°, aus dem durch Kochen mit Wasser das β -Oxycumarin zurückgebildet wird.

Das β -Oxycumarin, das ich in Gemeinschaft mit Hrn. Remigius Fresenius¹⁾ eingehender untersuchte, ist mit der Tetronsäure nahe verwandt, mit der es auch in den Eigenschaften sehr viel Aehnlichkeit zeigt. In der That unterscheidet es sich von der Tetronsäure nur dadurch, dass es an Stelle der Methylengruppe die Phenylengruppe enthält. Man kann daher das β -Oxycumarin auch als Benzo- oder Phenylen-Tetronsäure bezeichnen:



Durch die sorgfältigen Untersuchungen von Hrn. Ludwig Wolff²⁾ sind die Eigenschaften der von ihm entdeckten Tetronsäure genau bekannt. So verbinden sich zwei Moleküle Tetronsäure mit einem Molekül eines Aldehydes unter Austritt von Wasser. Genau so verhält sich das β -Oxycumarin, die Benzo- oder Phenylen-Tetronsäure, gegen Aldehyde, indem, wie ich gemeinschaftlich mit Hrn. R. Fresenius feststellte, mit Formaldehyd das Methylenbis- β -oxycumarin, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]C(OH):C.CH_2.C:(HO)C[1] \\ [2]O \text{-----} \dot{C}O \quad CO \text{-----} \dot{O}[2] \end{array} \right\} C_6H_4$ (schmilzt bei 260° unter Zersetzung) und mit Acetaldehyd das Aethylidenbis- β -oxycumarin, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]C(OH):C \text{---} CH \text{---} C(OH):C[1] \\ [2]O \text{-----} \dot{C}O \quad CH_3 \quad CO \text{-----} \dot{O}[2] \end{array} \right\} C_6H_4$, Schmp. 165°, entsteht.

Aehnliche Condensationsreactionen zeigen die *o*-substituirten Salicylsäurechloride und die Acetylsalicylsäurechloride mit Natriumcyanessigester und Natriumacetessigester. Ausser den bereits genannten Fachgenossen Shores, Anspach und R. Fresenius unterstützten mich bei diesen Untersuchungen meine früheren Privatassistenten, die HHrn. Nefgen und F. Sieben; ferner die HHrn. E. Löwenberg, Fritz Schmitz, R. Runkel, J. Wagner und J. Graff.

Durch diese Arbeiten sind aus neun *o*-substituirten und acetylirten *o*-Oxysäurechloriden: dem 2,4-Dichlor-, 2,4-Dibrom-, 2,4-Dijod-Salicylsäurechlorid, dem α -Oxy- β -naphthoesäurechlorid, dem Acetylsalicylsäurechlorid, dem *m*- und *p*-Kresotinsäurechlorid, dem Acetyl- β -oxy- β -naph-

¹⁾ Inaug.-Diss. Bonn 1902.

²⁾ Ann. d. Chem. 315, 145 [1901].

toëssäurechlorid und dem *p*-Chloracetylsalicylsäurechlorid: β -Oxycumarin- und β -Oxynaphthocumarin- α -Carbonsäureester erhalten worden. Aus sieben der Carbonsäureester sind die entsprechenden β -Oxycumarine und β -Oxynaphthocumarine dargestellt worden. Vier dieser Chloride wurden mit Natriumcyanessigester, sechs mit Natriumacetessigester condensirt. Die β -Oxycumaringruppe zusammen mit der β -Naphthoxycumaringruppe zählen daher zur Zeit 26 Vertreter.

Ueber die Ergebnisse dieser Arbeiten werde ich demnächst an anderer Stelle eingehender berichten.

Poppelsdorf-Bonn, Januar 1903.

89. R. Anschütz und W. Bertram: Ueber die Acetyl-glykolsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]
(Eingegangen am 27. Januar 1903.)

Chloride aliphatischer Hydroxycarbonsäuren sind nicht bekannt. Wie bei der Salicylsäure wird man als Ersatz für das fehlende freie Säurechlorid bei vielen Reactionen das Chlorid der acetylrten Säure mit Vortheil verwenden, da sich die Acetylgruppe nach der Reaction leicht wieder durch Wasserstoff ersetzen lässt.

Die einfachste acetylrte aliphatische Hydroxycarbonsäure haben ohne den gewünschten Erfolg verschiedene Forscher darzustellen, versucht, zuerst W. Heintz¹⁾ und später sein Schüler M. Senff²⁾, ausgehend vom Chloressigester. Sie beschrieben den Acetylglykolsäureester und das Calciumsalz³⁾. Neuerdings beschäftigte sich C. Böttinger⁴⁾ mit der Acetylrung der Glykolsäure und der Glyoxylsäure. Die über diesen Gegenstand von ihm veröffentlichte Abhandlung beginnt mit dem Satz: »Die directe Acetylrung der Glykolsäure und der Glyoxylsäure ist meines Wissens bislang nicht geglückt. Ich will gleich bemerken, dass es mir auch nicht gelungen ist, die fraglichen Acetylverbindungen zu erhalten.«

Allein es ist, wie wir fanden, keineswegs schwierig, die Acetyl-glykolsäure aus der Glykolsäure, und zwar quantitativ zu bereiten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 123, 338 [1862]. ²⁾ *ibid.* 208, 270 [1881].

³⁾ Die Angaben in der dritten Auflage von Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, Bd. I, S. 550, über die Eigenschaften der freien Acetyl-glykolsäure: »Kleine prismatische Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol«, beziehen sich nicht auf die Säure, sondern auf das Calciumsalz. Vergl. Ann. d. Chem. 123, 337.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 25, 619 [1900].