

124. W. Feuerstein und K. Brass: Ueber Dioxy-cumaranon.

(Eingegangen am 16. Februar 1904.)

Das Dioxycumaranon wurde zuerst von v. Nencki dargestellt ¹⁾ und zwar aus Chlorgallacetophenon durch Kochen mit Kreide und Wasser, und von ihm Anhydroglykopyrogallol benannt. Die Darstellung des Chlorgallacetophenons durch Erhitzen auf dem Wasserbade von Monochloressigsäure mit Pyrogallol und Phosphoroxchlorid beschrieb derselbe Forscher schon im Jahre 1869. Wir haben das Dioxycumaranon etwas eingehender untersucht und lassen die Ergebnisse unserer Untersuchungen als Ergänzung der ziemlich knappen, bisherigen Literatur dieses Körpers folgen.

Unter der Voraussetzung, dass das Dioxycumaranon wie ähnlich constituirte Körper bei gewissen Reactionen die Enolform annimmt, kann man ihm zwei Constitutionsformeln geben:



Folglich müsste es z. B. beim Acetyliren entweder eine Diacetyl-, oder eine Triacetyl-Verbindung geben.

Erstere, vom Molekulargewicht 250 (für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6$), enthält C 57.60 und H 4.00, Letztere mit dem Molekulargewicht 292 (für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_7$) C 57.53 und H 4.10. Die Unterschiede in den procentualischen Zusammensetzungen liegen also innerhalb der analytischen Fehlergrenzen, und es lässt sich demnach durch eine Elementaranalyse nicht entscheiden, ob man es mit einer Diacetyl-, oder mit einer Triacetyl-Verbindung zu thun hat. Zur Entscheidung dieser Frage schlugen wir daher einen anderen Weg ein und versuchten den Gehalt an Essigsäure (48 pCt. für eine Diacetyl- und 61.64 pCt. für eine Triacetyl-Verbindung) der in Frage stehenden Acetylverbindung zu bestimmen. Wir verseiften sie zu diesem Zwecke mit der für eine Triacetylverbindung berechneten Menge Natronlauge und unterwarfen diese alkalische Lösung der Destillation mit Phosphorsäure; das Destillat, welches die ausgetriebene Essigsäure enthält, wurde in $\frac{n}{10}$ -Natronlauge geleitet und der Ueberschuss an $\frac{n}{10}$ -Alkali mit $\frac{n}{10}$ -Salzsäure zurücktitrirt. Drei Versuche ergaben jedoch Zahlen (73.94, 54.53 und 66.26 pCt. Essigsäure), welche von den theoretischen weit abwichen und uns zu dem Schluss führten, dass das Dioxycumaranon bei dieser Destillation vollständig zersetzt zu werden scheint.

So war es also unmöglich, die Frage zu lösen; doch sind wir schliesslich auf andere Weise zu einem aufklärenden Resultat gelangt. Acetylirt man Dioxycumaranon mit Chloracetylchlorid, so muss entweder eine Dichlordiacetyl- oder eine Trichlortriacetyl-Verbindung entstehen; die procentualen Gehalte dieser beiden Körper an Chlor

¹⁾ Journal der Russischen, chemischen Gesellschaft 25, 122.

sind von einander so verschieden (22.26 und 26.92 pCt.), dass sie durch eine Chlorbestimmung mit Leichtigkeit erkannt werden können. Die Analyse sprach für eine Dichloracetylverbindung, und es ist daher anzunehmen, dass auch das chlorfreie (mit Acetanhydrid und Natriumacetat dargestellte) Acetylderivat des Dioxyumaranon eine Diacetylverbindung ist; das heisst mit anderen Worten, das Dioxyumaranon ist nicht im Stande, in die Enolform überzugehen. Uebrigens haben schon J. Brühl und P. Friedländer im Falle eines Monoxyumaranon (des 5-Oxyumaranon) beobachtet, dass dieses beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid nur eine Monoacetylverbindung giebt ¹⁾.

Darstellung.

50 g Pyrogallol, 40 g Monochloressigsäure und 40 g Phosphoroxchlorid werden in einem Rund- oder Steh-Kolben auf 60—70° erwärmt, indem man die Masse mit einem Rührer ständig in Bewegung erhält. Als Erwärmungsbad benützt man am vortheilhaftesten eine mit Wasser gefüllte grössere Porzellanschale. Nachdem man 5—6 Stunden erwärmt hat, wird das Gemisch so zähflüssig, dass sich der Rührer nicht mehr bewegen kann. Nun hört man mit dem Erwärmen auf, lässt das Reactionsgemenge erkalten, giebt fein verriebenes Eis hinzu und schüttelt tüchtig durch. Sobald das Eis geschmolzen ist, kocht man vorsichtig auf, um die Masse aus dem Gefäss herauszubringen. Man giesst alles in eine Porzellanschale, setzt noch ungefähr einen halben Liter Wasser zu und kocht so lange, bis alles in Lösung ist. Die siedend heisse Lösung wird filtrirt und mindestens 12 Stunden (z. B. über Nacht) stehen gelassen. Das Product krystallisirt in braunen Nadeln aus und zwar fast immer in zwei Theilen. Wenn man also die Mutterlauge der ersten Krystallisation weitere 12 Stunden stehen lässt, so findet man nach dieser Zeit abermals eine beträchtliche Menge Chlorgallacetophenon ausgeschieden. Die Ausbeute beträgt 55 pCt. der Theorie.

Das so erhaltene Chlorgallacetophenon kann direct zur Darstellung des Dioxyumaranon verwendet werden.

35 g Chlorgallacetophenon werden in einer grossen Porzellanschale in etwa 3 L Wasser gelöst. Zu dieser Lösung giebt man beiläufig dieselbe Menge Kreide, also gleichfalls 35 g und erhitzt nun während 2 Stunden zum starken Sieden, wobei man das verdampfende Wasser mehrmals ersetzen muss. [Schliesslich filtrirt man siedend heiss, säuert das Filtrat mit etwas Essigsäure an und dampft es auf dem Wasserbade bis auf ungefähr $\frac{3}{4}$ Liter ein. Nach dem Erkalten ist das Dioxyumaranon vollständig auskrystallisirt. Die Ausbeute beträgt gegen 90 pCt. der theoretischen.

Eigenschaften.

Das rohe Dioxyumaranon bildet braungraue Krystalldrusen vom Schmp. 226° (Nencki giebt den Schmp. 224° an). Zur Reinigung genügt es, dasselbe ein Mal aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umzukrystallisiren.

¹⁾ Diese Berichte 30, 297 [1897].

Es zeigt dann den auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bleibenden Schmp. 229^o und bildet ganz schwach gelb gefärbte Krystalldrüsen. In Wasser und Alkohol ist es in der Wärme gut löslich, in Aether unlöslich. Von verdünnter oder concentrirter Natronlauge wird es in der Kälte mit gelber, beim Erwärmen von Ersterer mit olivgrüner, von Letzterer mit brauner Farbe gelöst. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine gelbe, beim Verdünnen mit Wasser farblos werdende Lösung. Eine gewöhnliche oder ammoniakalische Silber-salzlösung wird unter Spiegelbildung reducirt; zunächst erhält man das dunkelgrüne Silbersalz, welches aber schon in der Kälte, besser beim gelinden Erwärmen, in metallisches Silber übergeht. Eine Lösung von Dioxycumaranon giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung, mit Bleiacetat einen grüngelben Bleilack und mit Zinnchlorür einen gelben Zinnlack.

Kocht man eine concentrirte alkoholische Lösung von Dioxycumaranon unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade, so färbt sich die Lösung bald fuchsinroth und wird unter Abscheidung eines dunkelvioletten Niederschlages schliesslich blutroth. Der hier sich bildende Körper schmilzt über 300^o, ist in Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich, in Wasser, Aether und Benzol unlöslich. Da es uns nicht gelang, ihn in analysenreiner Form und in genügender Menge zu beschaffen, so können wir uns nicht mit Bestimmtheit über seine Natur äussern, vermuthen aber, dass in dieser Verbindung ein inneres Condensationsproduct des Dioxycumaranons vorliegt. Letzteres weist dieselbe Atomgruppierung $\text{CO}\cdot\text{CH}_2$ auf, die das Indandion enthält und ist daher jedenfalls sowie dieses im Stande, innere Condensationen einzugehen. Im Falle des Indandions sind von Wislicenus, Kostanecki-Laczkowski und Blum das Anhydrobisindandion, das Dianhydrotrisindandion und das Tribenzoylenbenzol dargestellt worden; möglicher Weise liefert auch Dioxycumaranon ein *Anhydrobisdioxycumaranon*, ein *Dianhydrotrisidioxycumaranon* und ein *Tridioxypyphenoxylbenzol*. Danach wäre die oben erwähnte, nicht analysirte Substanz, die sich aus Dioxycumaranon beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure bildet, entweder eines dieser drei, oder ein Gemisch zweier oder aller drei möglichen Condensationsproducte.

Die Gegenwart der Carbonylgruppe sollte dem Dioxycumaranon die Eigenschaft verleihen, sich mit Phenylhydrazin zu einem Phenylhydrazon und mit Hydroxylamin zu einem Oxim zu verbinden. Im Gegensatz zum Indandion scheint es jedoch diese Eigenschaft nicht zu besitzen, denn es war uns unmöglich, ein Hydrazon oder Oxim darzustellen.

Ebenso waren alle unsere Versuche, das Dioxycumaranon zu methyliren, vergebens. Beim Behandeln mit Jodmethyl oder mit Dime-

