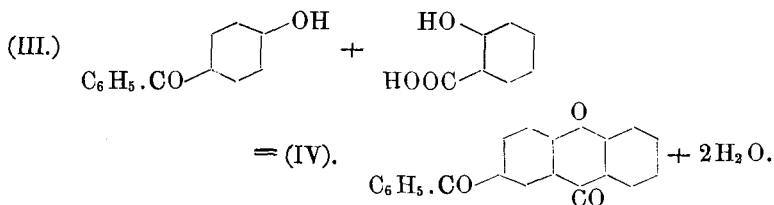


$C_{20}H_{12}O_3$ . Ber. C 80.00, H 4.00.  
Gef. » 79.90, » 4.32.

Beweisend für die Stellung der Benzoylgruppe in dieser Verbindung ist der Umstand, daß das 2-Benzoyl-xanthon auch durch Kondensation von *p*-Oxy-benzophenon (III) mit Salicylsäure entsteht:



Destilliert man nämlich eine Lösung von molekularen Mengen *p*-Oxybenzophenon und Salicylsäure in Essigsäureanhydrid langsam aus einer Retorte, so sammelt sich in der Vorlage ein dickflüssiges Öl, welches nach wiederholtem Ausziehen mit warmer, verdünnter Natronlauge zu einer gelben Masse in der Kälte erstarrt. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man zunächst gelblich gefärbte Drusen, erst, wenn das 2-Benzoyl-xanthon nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol ganz rein ist, bildet es so wie das auf dem früheren Wege dargestellte Präparat farblose Täfelchen vom Schmp. 146—147°. Das Gemisch beider Präparate schmolz gleichfalls bei 146—147°.

$C_{20}H_{12}O_3$ . Ber. C 80.00, H 4.00.  
Gef. » 79.87, » 4.24.

Bern, Universitätslaboratorium.

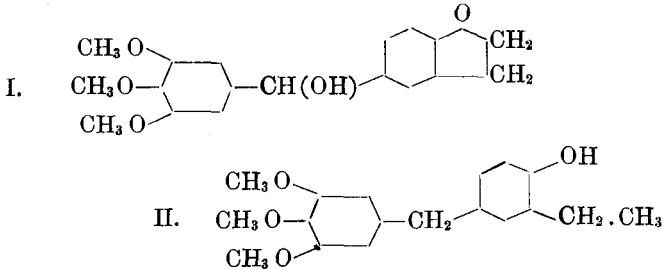
### 231. St. v. Kostanecki und V. Lampe: Über eine Eliminierung der Methoxygruppe.

(Eingeg. am 2. April 1908; mitgeteilt i. d. Sitzung v. Hrn. J. Meisenheimer.)

Bei der Reduktion des von uns vor kurzem beschriebenen Leuko-Trimethylgalloylcumarans<sup>1)</sup> (I) hofften wir, zu einem ganz analogen Produkte zu gelangen, wie wir<sup>2)</sup> bei der Reduktion des Catechintetramethylesters mit metallischem Natrium und Alkohol erhalten haben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 3661 [1907].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 720 [1907].

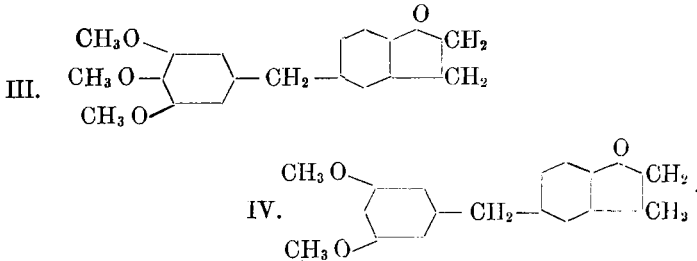
Es konnte auch hier die alkoholische Gruppe eliminiert und der Cumaranring geöffnet werden, wobei die Verbindung II hätte resultieren sollen.



Der Versuch hat aber gezeigt, daß der Cumaranring in diesem Falle sehr beständig ist. Wir erhielten nur ein alkaliunlösliches Produkt, welches aus verdünntem Alkohol in langgestreckten Blättchen vom Schmp. 84—85° krystallisierte. Die Vermutung, daß hier das 3'.4'.5'-Trimethoxy-*p*-Benzylcumaran (III) vorlag, hat sich nicht bestätigt. Die Analyse wies mit Bestimmtheit darauf hin, daß bei der in Rede stehenden Reduktion nicht nur das alkoholische Hydroxyl, sondern auch eine Methoxylgruppe eliminiert worden ist, so daß ein Dimethoxy-*p*-Benzylcumaran entstanden ist.

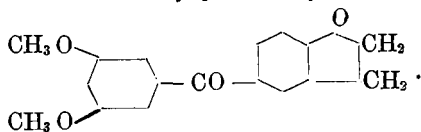
$C_{17}H_{18}O_3$ . Ber. C 75.55, H 6.66.  
Gef. » 75.65, 75.45, 75.64, » 6.94, 7.00, 6.84.

Um zunächst zu sehen, ob ein Methoxyl in der Stellung 3' oder 5' sich so leicht durch naszierenden Wasserstoff aus dem Leuko-Trimethylgalloylcumaran wegschaffen läßt, haben wir das von uns vor kurzem beschriebene Leuko-*p*-Veratroylcumaran der Reduktion mit metallischem Natrium und Alkohol unterworfen. Es entstand dabei ein alkaliunlösliches Öl (vermutlich das 3'.4'-Dimethoxy-*p*-Benzylcumaran), nicht aber der oben erwähnte, schön krystallisierende Körper. Es blieb somit nur die eine Möglichkeit übrig, daß die in der 4'-Stellung befindliche Methoxylgruppe aus dem Gallussäurereste eliminiert worden ist, so daß das 3'.5'-Dimethoxy-*p*-Benzylcumaran (IV) entstanden ist.



Für die Richtigkeit dieser Auffassung hat nun Hr. J. Eliaschewitz den direkten Beweis erbracht, indem er denselben Körper durch Reduktion des 3'.5'-Dimethoxy-*p*-Benzoylcumarans erhielt.

3'.5'-Dimethoxy-*p*-benzoyl-cumaran,



3.5-Dimethoxybenzoesäure (durch Methylieren der käuflichen *s*-Dioxybenzoesäure mit Dimethylsulfat erhalten) wurde in ihr Chlorid nach der von Kostanecki und Tambor<sup>1)</sup> bei der Darstellung des Veratroylchlorids angegebenen Vorschrift übergeführt und das erhaltene rohe Chlorid mit Cumarin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gepaart. Die Isolierung des gebildeten Ketons geschah in ganz derselben Weise wie beim *p*-Veratroylcumaran. Zur Reinigung wurde es zuerst aus Benzol-Ligroin, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so kurze, breite Nadelchen, welche bei 94—95° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit oranger Farbe lösen.

$C_{17}H_{16}O_4$ . Ber. C 71.83, H 5.63.

Gef. » 71.88, » 5.88.

3'.5'-Dimethoxy-*p*-benzoyl-cumaran (Formel IV).

Wegen des kostspieligen Materials mußte von einer sukzessiven Reduktion Umgang genommen und das 3'.5'-Dimethoxy-*p*-benzoylcumaran direkt mit Natrium und Alkohol reduziert werden. Es resultierte hierbei ein alkaliunlösliches Produkt, welches aus verdünntem Alkohol in weißen, glänzenden, langgestreckten Blättchen vom Schmp. 84—85° krystallisierte und mit der aus dem Leuko-Trimethylgalloylcumaran erhaltenen Verbindung identisch war. Der Schmelzpunkt des Gemisches lag bei 84—85°.

$C_{17}H_{18}O_3$ . Ber. C 75.55, H 6.66.

Gef. » 75.77, » 6.87.

Die beschriebene Eliminierung einer Methoxylgruppe regt an zu analogen Versuchen mit dem methylierten Tannin und mit verschiedenen methylierten Gerbsäuren.

Bern, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 4023 [1906].