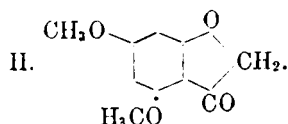
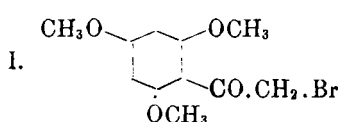


**310. H. Dumont und J. Tambor:
Zur Kenntnis des 1.3-Dimethoxy-cumaranons.**

(Eingegangen am 17. Juni 1910.)

Blom und Tambor¹⁾ haben gezeigt, daß der α -Bromresacetophenon-dimethyläther beim Behandeln mit alkalischen Mitteln infolge eines Ringschlusses in das 3-Methoxy-cumaranon übergeht.

Ganz dasselbe Verhalten zeigt der α -Brom-phloroacetophenon-trimethyläther (I), der mit alkoholischem Kaliumacetat erhitzt, das 1.3-Dimethoxy-cumaranon liefert.



Dieses ist identisch mit dem »Dimethoxy-ketocumaran«, das Friedländer²⁾ aus dem Dimethylphloroacetophenonchlorid durch Abspaltung von Salzsäure erhalten hatte.

α -Brom-phloroacetophenon-trimethyläther (Formel I).

Eine Lösung von 16 g Phloroglucintrimethyläther und 20 g Bromacetyl bromid in wenig Schwefelkohlenstoff wird allmählich mit 20 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das rot gefärbte Reaktionsprodukt wird nach dem Abgießen des Schwefelkohlenstoffs unter guter Eiskühlung mit salzsäurehaltigem Wasser zersetzt und das abgeschiedene Keton aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält feine, farblose Nadelchen, die bei 126° schmelzen.

$C_{11}H_{13}O_4Br$. Ber. Br 27.68. Gef. Br 27.72, 27.68.

1.3-Dimethoxy-cumaranon (Formel II).

Wird der α -Brom-phloroacetophenontrimethyläther (4 g) in absolutem Alkohol (50 ccm) gelöst und unter Zugabe von essigsäurem Kalium (3 g) 4 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht, so scheidet sich nach 12-stündigem Stehen aus der vorher filtrierten und mit Wasser bis zur Trübung versetzten Lösung ein Niederschlag ab. Wird dieser unter Zusatz von Tierkohle aus Wasser umkrystallisiert, so erhält man weiße Nadelchen, die bei 132° schmelzen und mit dem bereits erwähnten »Dimethoxy-ketocumaran« von Friedländer, der dessen Schmelzpunkt bei 136–138° fand, identisch sind.

¹⁾ Diese Berichte **38**, 3590 [1905]. ²⁾ Diese Berichte **80**, 2153 [1897].

Zum Beweise der Identität haben wir aus dem 1.3-Dimethoxy-cumaranon durch Kondensation mit Benzaldehyd bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge das

1.3-Dimethoxy-benzalcumaranon

dargestellt. Es kristallisiert in weißen Nadelchen, die bei 153° schmelzen.

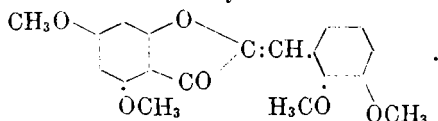
$C_{17}H_{14}O_4$. Ber. C 72.34, H 4.96.

Gef. » 72.33, » 5.07.

Das 1.3-Dimethoxy-benzalcumaranon ist zweifellos identisch mit dem von Friedländer¹⁾ erhaltenen Kondensationsprodukte aus Dimethoxyketocumaran und Benzaldehyd, dessen Schmelzpunkt Friedländer bei 150—152° fand.

Wie bereits Friedländer betonte, vereinigt sich das 1.3-Dimethoxy-cumaranon leicht und glatt schon in der Kälte mit Aldehyden, und wir haben das 1.3-Dimethoxy-cumaranon mit den Dimethyläthern einiger Dioxybenzaldehyde zu Cumaranonderivaten gepaart.

1.3.2'.3'-Tetramethoxy-benzalcumaranon,



0.25 g 1.3-Dimethoxy-cumaranon und 0.22 g *o*-Veratrumaldehyd, den wir der Güte des Hrn. E. Noelting zu verdanken haben, löst man in wenig Alkohol auf und versetzt die alkoholische Lösung mit 2 g 20-prozentiger Natronlauge. Nach eintägigem Stehen wird der bereits krystallinisch abgeschiedene Niederschlag abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

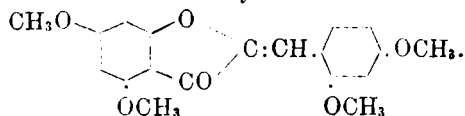
Das 1.3.2'.3'-Tetramethoxy-benzalcumaranon stellt gelbe Nadelchen dar, die bei 166° schmelzen.

$C_{19}H_{18}O_6$. Ber. C 66.63, H 5.27.

Gef. » 66.36, » 5.57.

Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Nadelchen rot, die Lösung erscheint dunkelorange.

1.3.2'.4'-Tetramethoxy-benzalcumaranon,



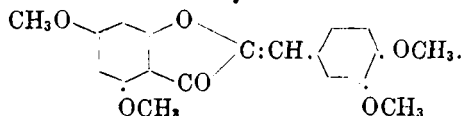
0.8 g 1.3-Dimethoxy-cumaranon, 0.7 g Resorcyaldehyd-dimethyläther, 10 ccm Alkohol, 2 g 20-prozentige Natronlauge. Aus Alkohol feine, gelbe Nadelchen. Schmp. 209°.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2154 [1897].

Lösung in konzentrierter Schwefelsäure blutrot.

$C_{19}H_{18}O_6$. Ber. C 66.63, H 5.27.
Gef. » 66.79, » 5.38.

1.3.3'.4'-Tetramethoxy-benzalcumaranon,



Aus Alkohol feine, gelbe Nadelchen, die bei 175° schmelzen.

$C_{19}H_{18}O_6$. Ber. C 66.63, H 5.57.
Gef. • 66.30, » 5.25.

Das 1.3.3'.4'-Tetramethoxy-benzalcumaranon färbt sich beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure orange, die Lösung erscheint blutrot.

Bern, Universitätslaboratorium.

311. P. Friedländer und Erw. Schwenk: Über die Zersetzung von Indigblau und Indigrot durch Alkalien.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Institut des K. K. Technologischen Gewerbeinstituts in Wien.]

(Eingegangen am 17. Juni 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Die Zersetzung des Indigos durch Ätzkali bei höherer Temperatur wurde bekanntlich schon vor 70 Jahren von Fritzsche¹⁾ studiert und die Untersuchung führte zu der folgenschweren Entdeckung des Anilins und der Anthranilsäure. Auffallenderweise ist man seit dieser Zeit auf diese Reaktion kaum wieder zurückgekommen und hat nicht versucht (wenigstens nicht mit Erfolg), näheren Einblick in die Vorgänge der Zersetzung zu gewinnen.

Fritzsche fand, daß Indigo bei ca. 150° von konzentrierter Kalilauge unter völliger Zersetzung mit orangeroter Farbe in Lösung geht, aus der sich beim Verdünnen mit Wasser in Berührung mit Luft wieder etwas Indigo abscheidet. Aus dem Filtrat fallen Säuren als Hauptreaktionsprodukt die sogenannte Chrysanilsäure, deren Zusammensetzung jedoch aus den Analysen von Fritzsche nicht mit Sicherheit hervorgeht. Beim Erwärmen mit Säuren liefert sie eine schwarzblaue Substanz und Anthranilsäure. Letztere kann als

¹⁾ Ann. d. Chem. 39, 79 [1841].