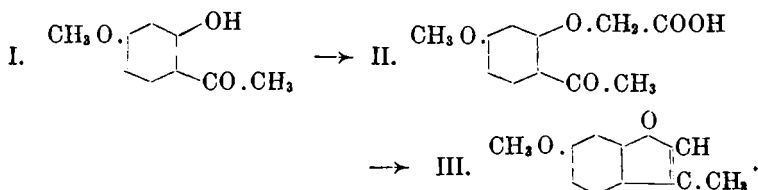


auch direkt mit Natronlauge resp. Baryt behandelt. Das entstandene Produkt gab Analysenzahlen, die dem Glutaminyl-glycin sehr nahe standen. Mehr Erfolg scheint die Aufspaltung mit alkoholischer Salzsäure zu haben. Über das letztere Dipeptid, sowie über weitere Pyrrolidoncarbonsäure resp. Glutaminsäure enthaltende Polypeptide soll bald berichtet werden.

**339. A. v. Graffenried und St. v. Kostanecki:  
Zur Kenntnis der Cumarongruppe.**

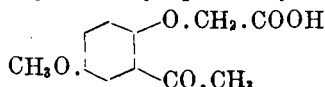
(Eingegangen am 2. Juli 1910.)

Vor kurzem haben Kostanecki und Tambor<sup>1)</sup> gezeigt, daß das Päonol (I) sich durch Einwirkung von Bromessigester leicht in die 5-Methoxy-2-acetylphenoxyessigsäure (II) überführen läßt, welche letztere dann beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat in das 5-Methoxy-2-methyl-cumaron (III) übergeht.



Auf demselben Wege haben wir auch aus Chinacetophenonmonoalkyläthern und Gallacetophenon-dimethyläther die entsprechenden Methoxycumarene erhalten.

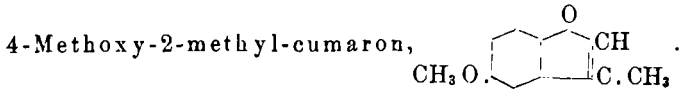
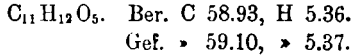
4-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure,



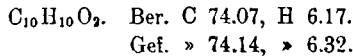
In eine alkoholische Lösung von 0.5 g metallischem Natrium wurden 4 g Chinacetophenon-mono-methyläther und 4 g Bromessigsäureäthylester eingetragen. Nach 12-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade setzt man 2 g gepulvertes Kalihydrat hinzu und erhitzt das Gemisch noch eine Stunde, um den gebildeten 4-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäureäthylester zu verseifen. Der über-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 901 [1909].

schüssige Alkohol wird alsdann durch Erwärmen auf dem Wasserbade verdampft und zu dem in Wasser gelösten Rückstand Salzsäure hinzugegeben. Den erhaltenen Niederschlag filtriert man ab, löst ihn in wenig Natronlauge und leitet Kohlendioxyd ein. Hierdurch wird der Chinacetophenonmonoäthyläther in Freiheit gesetzt und kann durch Ausschütteln mit Äther beseitigt werden. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung fällt die 4-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure aus, welche aus heißem Wasser in breiten Nadeln vom Schmp. 144—145° krystallisiert.

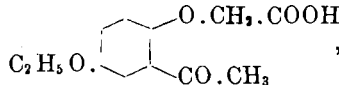


Wenn man ein Gemisch von 4-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure (1 Teil), Essigsäureanhydrid (10 Teile) und wasserfreiem Natriumacetat (3 Teile) eine halbe Stunde lang kocht, alsdann Wasser und Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion zusetzt und durch die Flüssigkeit einen Strom von Wasserdämpfen leitet, so geht mit den letzteren ein Öl über, welches ausgeäthert, über Chlorcalcium getrocknet und schließlich destilliert wird. Man erhält so ein farbloses, aromatisch riechendes Öl, welches unter einem Druck von 706 mm bei 245° siedet. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange gefärbt und fluoresciert grünlich, auf Zusatz von Eisenchlorid färbt sie sich violettrot.

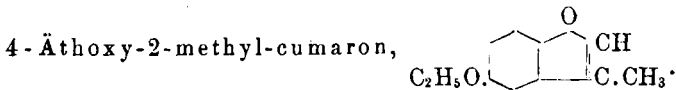
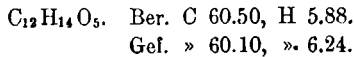


Die aus dem Chinacetophenonmonoäthyläther dargestellte

4-Äthoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure,



krystallisiert aus heißem Wasser in Nadeln, welche bei 138—139° schmelzen.

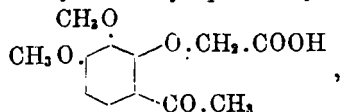


Farbloses Öl, welches unter einem Druck von 718 mm bei 257° siedet und sich gegenüber konzentrierter Schwefelsäure wie das 4-Methoxy-2-methyl-cumaron verhält.

$C_{11}H_{12}O_2$ . Ber. C 75.00, H 6.82.  
Gef. > 74.65, > 7.14.

In ganz analoger Weise haben wir auch aus dem Gallacetophenon-dimethyläther die

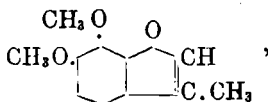
5.6-Dimethoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure,



erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser und dann aus verdünntem Alkohol stellt sie feine Nadeln vom Schmp. 104—106° vor.

$C_{12}H_{14}O_6$ . Ber. C 56.69, H 5.51.  
Gef. > 56.68, > 5.77.

Das 5.6-Dimethoxy-2-methylcumaron,



bildet ein aromatisch riechendes Öl, welches bei einem Druck von 702 mm bei 278—279° siedet. Reine, konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit oranger Farbe auf; bei Zusatz von Eisenchlorid wird diese Lösung violett, dann blau und schließlich grün.

$C_{11}H_{12}O_3$ . Ber. C 68.75, H 6.25.  
Gef. > 68.44, > 6.45.

Bern, Universitätslaboratorium.

### 340. J. Abelin und St. v. Kostanecki: Über einige Derivate des 2-Styryl-cumarons.

(Eingegangen am 2. Juli 1910.)

Die Beobachtung, daß die *o*-Acetyl-phenoxyessigsäuren (I) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat glatt in 2-Methylcumarone (II) übergehen, veranlaßte uns, die Synthese komplizierter gebauter Cumaronderivate auf demselben Wege zu versuchen.

