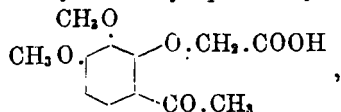


$C_{11}H_{12}O_2$. Ber. C 75.00, H 6.82.
Gef. > 74.65, > 7.14.

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

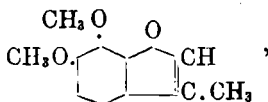
5.6-Dimethoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure,



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.

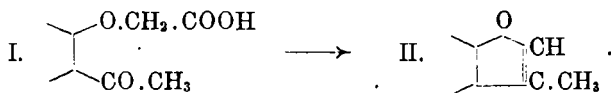
$C_{11}H_{12}O_3$. Ber. C 68.75, H 6.25.
Gef. > 68.44, > 6.45.

Bern, Universitätslaboratorium.

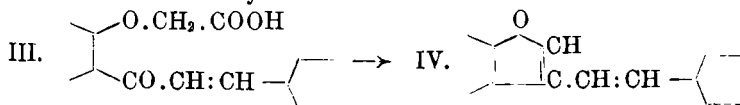
340. J. Abelin und St. v. Kostanecki: Über einige Derivate des 2-Styryl-cumarons.

(Eingegangen am 2. Juli 1910.)

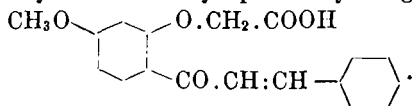
Die Beobachtung, daß die *o*-Acetyl-phenoxyessigsäuren (I) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat glatt in 2-Methylcumarone (II) übergehen, veranlaßte uns, die Synthese komplizierter gebauter Cumaronderivate auf demselben Wege zu versuchen.



Wir ließen auf verschiedene *o*-Acetyl-phenoxyessigsäuren Aldehyde einwirken und erhitzen die erhaltenen Chalkonderivate (*o*-Cinnamoyl-phenoxyessigsäuren) III (1 Teil) mit Essigsäureanhydrid (10 Teile) und entwässertem Natriumacetat (3 Teile). Nach einer halben Stunde wurde das Gemisch erkalten gelassen, dann mit Wasser versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Nach der Zersetzung der Hauptmenge des Essigsäureanhydrids erstarrten die gebildeten 2-Styryl-cumarone (IV) zu einer Krystallmasse und ließen sich leicht aus Alkohol umkrystallisieren:



5-Methoxy-2-cinnamoyl-phenoxyessigsäure,



Eine Lösung von 1.7 g Benzaldehyd (1 Mol.) und 4 g 5-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure¹⁾ (1 Mol.) in 30 ccm Alkohol wird allmählich mit Natronlauge (14 g Natronhydrat in 130 ccm Wasser) versetzt und einige Zeit sich selbst überlassen. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure scheidet sich die entstandene 5-Methoxy-2-cinnamoyl-phenoxyessigsäure ölig aus, erstarrt aber bald und kann aus Alkohol umkrystallisiert werden. Man erhält so fast weiße, lange Tafeln oder Spieße vom Schmp. 166—167°, welche sich in verdünnter Natronlauge farblos lösen. Beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure färben sie sich schwach orange und gehen mit gelber Farbe in Lösung.

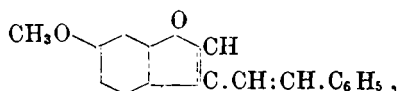
$C_{18}H_{16}O_5$. Ber. C 69.23, H 5.12.
Gef. » 68.98, » 5.53.

Versetzt man eine alkoholische Lösung der eben beschriebenen Säure mit einigen Tropfen starker Salzsäure und kocht das Gemisch etwa eine halbe Stunde, so resultiert ein in Alkali unlöslicher Körper, der sich bei der Analyse als der 5-Methoxy-2-cinnamoyl-phenoxyessigsäureäthylester erwies. Er bildet weiße Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 89° und wird durch Erwärmen mit alkoholischem Alkali leicht verseift. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat bleibt er unverändert.

$C_{20}H_{20}O_5$. Ber. C 70.58, H 5.87.
Gef. » 70.22, » 6.07.

¹⁾ Kostanecki und Tambor, diese Berichte 42, 901 [1909].

Das 5-Methoxy-2-styryl-cumaron,

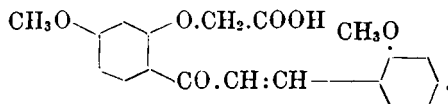


krystallisiert aus Alkohol in breiten, farblosen Nadeln, welche bei 77—78° schmelzen und sich beim Benetzen mit konzentrierter Schwefelsäure hellrot färben, während ihre Lösung orange gefärbt erscheint.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 81.60, H 5.60.

Gef. » 81.58, » 5.88.

5.2'-Dimethoxy-2-cinnamoyl-phenoxyessigsäure,



Bei der Kondensation der 5-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure mit Salicylaldehydmethyläther erhält man die 5.2'-Dimethoxy-2-cinnamoyl-phenoxyessigsäure, welche in verdünnter Natronlauge mit schwach gelblicher Farbe löslich ist und von konzentrierter Schwefelsäure mit oranger Farbe aufgenommen wird. Sie krystallisiert bei langsamem Erkalten ihrer alkoholischen Lösung in gelben Prismen, bei raschem Abkühlen hingegen in weißen Nadeln, welche beim Trocknen zu einem gelben Pulver zerfallen. Schmp. 128°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Ber. C 66.66, H 5.26.

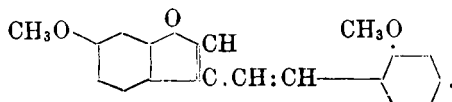
Gef. » 66.61, » 5.53.

Durch kurzes Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure wird diese Säure leicht esterifiziert. Der erhaltene Äthylester krystallisiert aus Alkohol in weißen Spießen vom Schmp. 111°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6$. Ber. C 68.10, H 5.94.

Gef. » 67.95, » 5.91.

5.2'-Dimethoxy-2-styryl-cumaron,

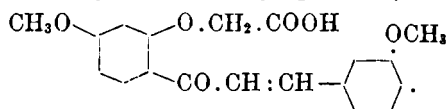


Rhombische Täfelchen (aus Alkohol) vom Schmp. 75°, deren Lösung in konzentrierter Schwefelsäure rot gefärbt ist und eine sehr schwache, grünliche Fluoreszenz besitzt.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 77.14, H 5.71.

Gef. » 76.90, » 5.97.

5.3'-Dimethoxy-2-cinnamoyl-phenoxyessigsäure,



Das durch Paarung des *m*-Methoxybenzaldehyds mit 5-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure dargestellte Produkt krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln oder zusammengewachsenen, dicken Kryställchen, welche bei 142—143° schmelzen und deren Lösung in verdünnter Natronlauge fast farblos ist. Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen rot und ergeben eine gelbe Lösung.

$C_{19}H_{18}O_6$. Ber. C 66.66, H 5.26.

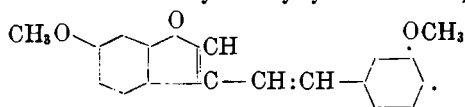
Gef. » 66.34, » 5.33.

Der in üblicher Weise dargestellte Äthylester dieser Säure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Blättchen vom Schmp. 96°.

$C_{21}H_{22}O_6$. Ber. C 68.10, H 5.94.

Gef. » 67.85, » 6.01.

5.3'-Dimethoxy-2-styryl-cumaron,

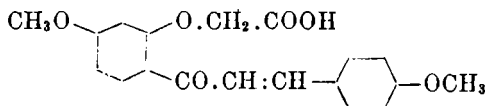


Blätter oder Nadeln (aus Alkohol), welche bei 120—121° schmelzen. Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Kryställchen rot und nimmt sie mit oranger Farbe auf.

$C_{18}H_{16}O_3$. Ber. C 77.14, H 5.71.

Gef. » 76.80, » 5.70.

5.4'-Dimethoxy-2-cinnamoyl-phenoxyessigsäure,



(aus Anisaldehyd + 5-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure).

Lange, zusammengewachsene, dicke Kryställchen (aus Alkohol) vom Schmp. 162—163°, welche von verdünnter Natronlauge mit schwach grünlichgelber Farbe aufgenommen werden. Von konzentrierter Schwefelsäure werden die Krystalle rot gefärbt, während ihre Lösung gelb gefärbt erscheint und eine schwach grünliche Fluoreszenz zeigt.

$C_{19}H_{18}O_6$. Ber. C 66.66, H 5.26.

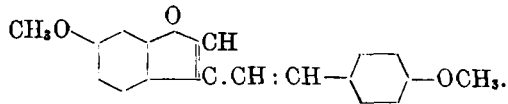
Gef. » 66.28, » 5.45.

Der 5.4'-Dimethoxy-2-cinnamoyl-phenoxyessigsäure-äthylester bildet sehr schwach gelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 117°.

$C_{21}H_{22}O_6$. Ber. C 68.10, H 5.94.

Gef. » 67.81, » 5.99.

5.4'-Dimethoxy-2-styryl-cumaron,



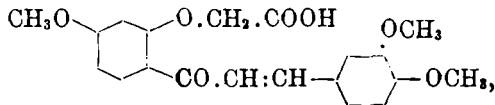
Diese Verbindung krystallisiert aus Alkohol in langen Nadeln, welche bei 126° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit hochroter Farbe und grünlicher Fluoreszenz aufgenommen werden.

$C_{18}H_{16}O_3$. Ber. C 77.14, H 5.71.

Gef. » 77.01, » 6.04.

Schließlich hat noch Frl. H. Japhé die Einwirkung von Veratrumaldehyd auf 5-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure studiert. Die erhaltene

5.3'.4'-Trimethoxy-2-cinnamoyl-phenoxyessigsäure,



krystallisiert aus Alkohol in Blättchen, welche bei 175° schmelzen und sich in verdünnter Natronlauge mit grünlichgelber Farbe lösen. Beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure färben sich die Kryställchen dunkelrot und liefern eine gelblichrot gefärbte Lösung.

$C_{20}H_{20}O_7$. Ber. C 64.51, H 5.37.

Gef. » 64.13, » 5.76.

Der Äthylester dieser Säure bildet sehr schwach gelbliche Blättchen vom Schmp. 129—130° (aus Alkohol).

$C_{22}H_{24}O_7$. Ber. C 66.00, H 6.00.

Gef. » 65.95, » 6.05.

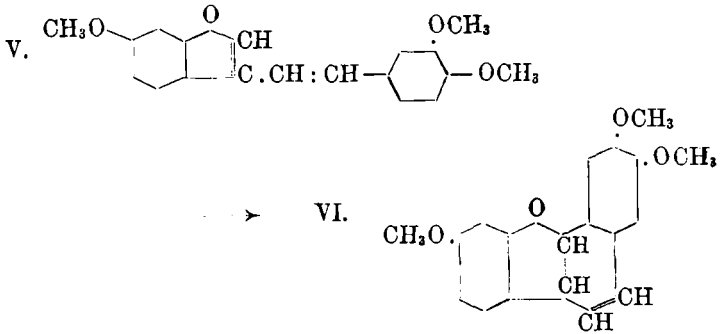
5.3'.4'-Trimethoxy-2-styryl-cumaron (Formel V).

Farblose Nadeln (aus Alkohol); welche bei 106° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe lösen.

$C_{19}H_{18}O_4$. Ber. C 73.54, H 5.80.

Gef. » 73.24, » 6.03.

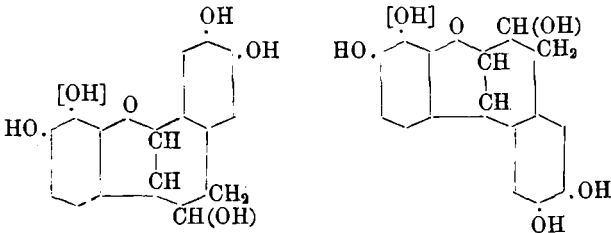
Wir haben mit diesem Cumaronderivat zahlreiche Versuche angestellt, um es unter Schließung eines Naphthalinkerns:



in ein Trimethoxy-dihydro-isobrasan (Formel IV) überzuführen, welche Verbindung für die Chemie des Brasilins¹⁾ ein größeres Interesse besitzen würde, indessen gelang uns dieser Ringschluß bisher nicht.

Bern, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Es erschien uns in letzter Zeit wünschenswert, die Frage zu diskutieren, ob das Brasilin [resp. Hämatoxylin] nicht Abkömmlinge eines Isobrasans seien, so daß ihnen die folgenden Formeln zukommen würden:



Diese Formeln würden mit den bekannten Tatsachen über intramolekulare Wasserabspaltung nicht im Widerspruch stehen, da die relative Beständigkeit des angelagerten Wassermoleküls im alicyclischen Tetrahydro- β -naphthol von Bamberger und Lodter (diese Berichte 23, 205 [1890] experimentell festgestellt worden ist. Wir konnten bisher jedoch auf keinem Wege einen präformierten Naphthalinkern im Brasilin oder Hämatoxylin nachweisen.