

Theorie). Durch nochmalige Destillation erhält man das Produkt analysenrein, Sdp. 90—91.5° (11 mm). Beim Erwärmen mit fein vertheiltem Kupfer geht es ebenso, wie die entsprechende Chlorverbindung glatt in den Diäthoxy-bernsteinsäureester über.

0.2729 g Subst.: 0.3457 g CO<sub>2</sub>, 0.1274 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 34.12, H 5.21.

Gef. » 34.55, » 5.22.

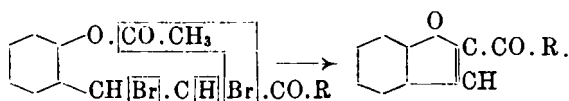
#### 429. J. Tambor: Studien in der Gruppe des Cumarons.

(Eingegangen am 31. Oktober 1911.)

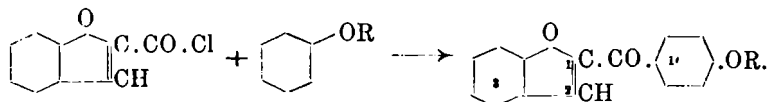
Vor einiger Zeit haben v. Kostanecki und F. Zwayer<sup>1)</sup> das Studium der Oxy-1-benzoyl-cumarone in Angriff genommen, weil das Doppelchromophor (CO.C:C) dieser Körperklasse, wie Haller und v. Kostanecki<sup>2)</sup> gezeigt haben, für die Theorie der Farbstoffe von Wichtigkeit ist.

Die Alkyläther der Oxy-1-benzoyl-cumarone lassen sich heute nach folgenden drei Methoden darstellen:

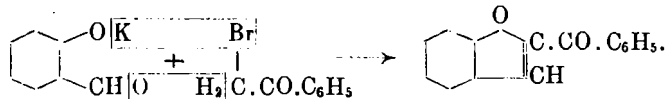
I. Aus *o*-Acetoxy-chalkon-dibromiden<sup>3)</sup> durch Behandlung mit alkoholischem Kali:



II. Durch Einwirkung von Cumarilsäurechlorid<sup>4)</sup> auf Phenoläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid:



III. Durch Kondensation von Salicylaldehyd mit  $\alpha$ -Bromacetophenon<sup>5)</sup> in alkoholisch-alkalischer Lösung:



<sup>1)</sup> B. 41, 1335 [1908].

<sup>2)</sup> Haller und Kostanecki, B. 30, 2947 [1897].

<sup>3)</sup> Kostanecki und Tambor, B. 29, 237 [1896].

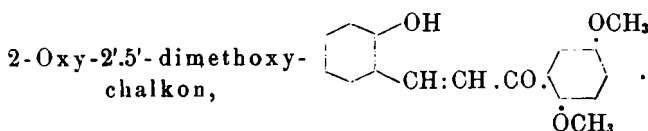
<sup>4)</sup> Kostanecki und Zwayer, B. 41, 1338 [1908].

<sup>5)</sup> Rap, G. 25, II, 285 [1896].

Außer dem von Kostanecki und Tambor, wie auch von Rap, erhaltenen 1-Benzoyl-cumaron sind nur drei seiner Derivate bekannt geworden, das 4'-Oxy-1-benzoyl-cumaron und sein Methyläther, sowie das 3'.4'-Dimethoxy-1-benzoyl-cumaron (v. Kostanecki und Zwayer).

Um unsere Kenntnisse in der Gruppe des Cumarons zu erweitern, habe ich mit nachstehend genannten Herren sowohl im Cumaron- als auch im Benzol-Kern substituierte Derivate des 1-Benzoyl-cumarons dargestellt.

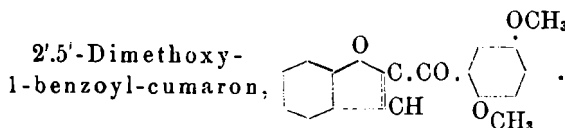
Zunächst habe ich mit Hrn. S. Günsburg festgestellt, daß sich das 2'.5'-Dimethoxy-1-benzoyl-cumaron nach allen drei beschriebenen Methoden ohne Schwierigkeit gewinnen läßt.



Gleiche Gewichtsteile Chinacetophenon-dimethyläther und Salicylaldehyd werden in 6 Tln. Alkohol gelöst und mit 1 Tl. in wenig Wasser gelöstem Ätznatron versetzt. Nach 24-stündigem Stehen an einem warmen Ort gießt man die rot gefärbte Flüssigkeit in viel Wasser, filtriert von Spuren eines in Alkali unlöslichen Niederschlages ab und säuert dann die alkalische Lösung mit Salzsäure an. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisiert.

Man erhält das Chalkon in orangen Prismen, die bei 119.5° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit oranger Farbe lösen.

$C_{17}H_{16}O_4$ . Ber. C 71.83, H 5.63.  
Gef. » 71.65, » 5.90.



Da weder die Acetylverbindung des Chalkons, noch deren Dibromid Neigung zum Krystallisieren aufwies, so wurde das rote, ölige 2-Acetoxy-2'.5'-dimethoxychalkon-dibromid in Alkohol gelöst und die siedende Lösung mit konzentrierter Kalilauge (2:3) versetzt. Nach Zugabe von viel Wasser fiel ein gelber Niederschlag aus, der aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. 98° krystallisierte.

Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Blättchen dunkelrot und gehen mit oranger Farbe in Lösung.

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

Gef. » 72.38, » 5.16.

Das 2'.5'-Dimethoxy-1-benzoyl-cumaron läßt sich auch nach Methode II leicht durch Einwirkung von Cumarilsäurechlorid auf Hydrochinon-dimethyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gewinnen. Das in üblicher Weise isolierte Keton war identisch mit der nach Methode I dargestellten Verbindung.

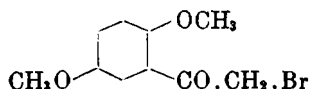
Der Schmelzpunkt des Gemisches lag bei 97—98°.

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

Gef. » 72.27, » 4.95.

Für die Synthese des 2'.5'-Dimethoxy-1-benzoyl-cumarons nach der Methode von Rap haben wir den

$\alpha$ -Brom-chinacetophenon-  
dimethyläther



in folgender Weise dargestellt:

Äquimolekulare Mengen Hydrochinon-dimethyläther und Brom-acetyl bromid werden in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit fein gepulvertem Aluminiumchlorid, dessen Gewichtsmenge der des Säurebromides gleich ist, versetzt.

Man läßt das Ganze unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, gießt dann das Lösungsmittel von dem festen Kolbeninhalte ab und wäscht den festen Rückstand mehrmals mit Schwefelkohlenstoff. Nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Eis wird das Ganze mit Äther ausgeschüttelt. Die über entwässertem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung läßt beim Verdunsten gelbe, von etwas Öl durchtränkte Nadeln zurück, die nach dem Abpressen auf Ton wiederholt aus Alkohol kristallisiert werden.

In ganz reinem Zustande stellt der Körper farblose Nadeln dar, die bei 91° schmelzen.

$C_{10}H_{11}BrO_3$ . Ber. C 46.33, H 4.25, Br 30.89.

Gef. » 46.66, » 4.23, » 30.95.

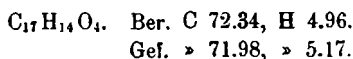
Aus Salicylaldehyd und  $\alpha$ -Brom-chinacetophenon-dimethyläther wird das

2'.5'-Dimethoxy-1-benzoyl-cumaron

auf folgende Weise erhalten:

1 Mol. Salicylaldehyd wird in wenig Alkohol gelöst und mit ein wenig mehr als 1 Mol. in Alkohol gelöstem Ätzkali versetzt. Es scheidet sich das Kaliumsalz ab, und dieses wird solange erhitzt, bis es sich gelöst hat. Hierauf gibt man eine alkoholische Lösung von 1 Mol.  $\alpha$ -Brom-chinacetophenon-dimethyläther zu und kocht ungefähr 2 Stunden auf dem Wasserbade. Man filtriert von dem ausgeschiedenen Kaliumbromid ab und läßt erkalten.

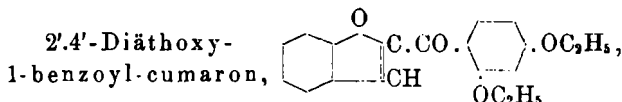
Es scheiden sich gelbe Blättchen ab, die aus Alkohol krystallisiert, bei  $99^{\circ}$  schmelzen und mit dem auf zwei verschiedenen Wegen bereits erhaltenen 2'.5'-Dimethoxy-1-benzoyl-cumaron identisch sind.



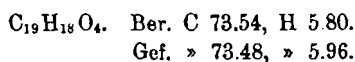
Das Phenylhydrazon des 2'.5'-Dimethoxy-1-benzoyl-cumarons krystallisiert aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln vom Schmp.  $161^{\circ}$ .



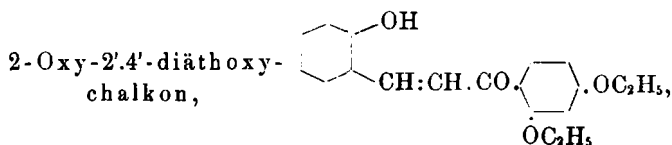
Mit Hrn. O. Keller habe ich aus Resorcín-diäthyläther und Cumarilsäurechlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid das



erhalten, welches aus Alkohol in schönen, fast farblosen Prismen krystallisiert, die bei  $87^{\circ}$  schmelzen. Von konzentrierter Schwefelsäure werden die Krystalle orange gefärbt, die Lösung erscheint gelb.



Versucht man, dieses Cumaronderivat aus Salicylaldehyd und Resacetophenon-diäthyläther nach Methode I aufzubauen, so erhält man einen bromhaltigen Körper, der als das 2'.4'-Diäthoxy-5'-brom-1-benzoyl-cumaron zu betrachten ist (s. unten). Das



wurde in genau derselben Weise wie das 2-Oxy-2'.5'-dimethoxy-chalkon dargestellt.

Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in grünlichgelben Prismen, aus konzentriertem in schwefelgelben Nadeln. Beide Formen

schmelzen bei 164° unter Aufschäumen und Grünfärbung. Mit konzentrierter Schwefelsäure betupft, färben sich die Krystalle orange, ihre Lösung ist gelb.

$C_{19}H_{20}O_4$ . Ber. C 73.07, H 6.41.

Gef. » 72.72, » 6.59.

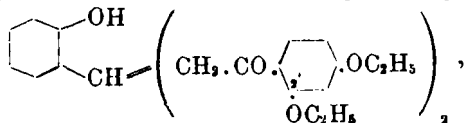
2-Acetoxy-2'.4'-diäthoxy-chalkon. Aus verdünntem Alkohol farblose, kleine Nadelchen. Schmp. 69°.

$C_{21}H_{22}O_5$ . Ber. C 71.18, H 6.21.

Gef. » 71.19, » 6.35.

Kondensiert man Salicylaldehyd und Resacetophenon-diäthyläther unter den von Kostanecki und Cornelson<sup>1)</sup> angegebenen Bedingungen mit starker Natronlauge, so erhält man neben dem 2-Oxy-2'.4'-diäthoxy-chalkon in guter Ausbeute ein 1.5 Diketon, das

[2-Oxy-benzal]-bis-[2'.4'-diäthoxy-acetophenon],



das, aus Alkohol krystallisiert, in schönen, grüngelben Nadeln erhalten wird, die bei 73° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe auflösen.

$C_{31}H_{36}O_7$ . Ber. C 71.35, H 6.92.

Gef. » 71.31, » 7.04.

Wie Vorversuche zeigten, treten bei der Bromierung des 2-Acetoxy-2'.4'-diäthoxy-chalkons drei Bromatome in das Molekül ein; es wurde daher die Bromierung der in Schwefelkohlenstoff gelösten Acetylverbindung mit 4 Atomen Brom ausgeführt. Das

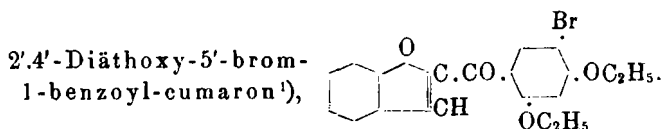
2-Acetoxy-2'.4'-diäthoxy-5'-brom-chalkon-dibromid krystallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 139°.

$C_{21}H_{21}Br_2O_5$ . Ber. Br 40.47. Gef. Br 40.49.

Versetzt man eine heiße, alkoholische Lösung dieses Bromproduktes mit starker Kalilauge (2:3) und gießt die Mischung in viel Wasser, so fällt ein gelber Niederschlag aus, der, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Prismen vom Schmp. 143° liefert.

Sie färben sich beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure orange, und die Schwefelsäurelösung ist ebenfalls orange gefärbt. Der Körper ist das

<sup>1)</sup> B. 29, 240 [1896].



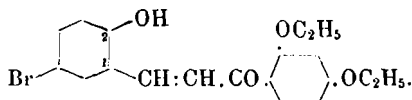
$C_{19}H_{17}O_4Br$ . Ber. C 58.61, H 4.37, Br 20.56.  
Gef. » 58.96, » 4.71, » 20.72.

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man das 2'.4'-Diäthoxy-1-benzoyl-cumaron, in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit der äquimolekularen Menge Brom versetzt. Krystallisiert man das Bromprodukt aus Alkohol, so resultieren farblose Prismen vom Schmp. 143°. Auch der Mischschmelzpunkt beider Körper ist derselbe.

$C_{19}H_{17}O_4Br$ . Ber. C 58.61, H 4.37, Br 20.56.  
Gef. » 58.42, » 4.59, » 20.69.

<sup>1)</sup> Über die Stellung des Bromatoms gab folgende, mit Hrn. Chanschy-Herzenberg ausgeführte Versuchsreihe Anschluß:

Aus Resacetophenon-diäthyläther und 5-Brom-salicylaldehyd wurde das 2'.4'-Diäthoxy-2-oxy-5-brom-chalkon dargestellt.



Aus Alkohol schwach gelbe, glänzende Nadelchen, die unter Zersetzung bei 175° schmelzen.

$C_{19}H_{19}O_4Br$ . Ber. C 58.31, H 4.86, Br 20.47.  
Gef. » 58.10, » 4.91, » 20.76.

Acetylverbindung des Chalkon-Derivates. Glänzende, hellgelbe Nadeln. Schmp. 112°.

$C_{21}H_{21}O_5Br$ . Ber. C 58.20, H 4.84, Br 18.47.  
Gef. » 58.14, » 5.03, » 18.69.

2-Acetoxy-2'.4'-diäthoxy-5-brom-chalkon-dibromid. Aus Alkohol farblose, rhomboedrische Krystalle. Schmp. 147°.

$C_{21}H_{21}O_5Br_3$ . Ber. C 42.49, H 3.54, Br 40.47.  
Gef. » 42.29, » 3.43, » 40.68.

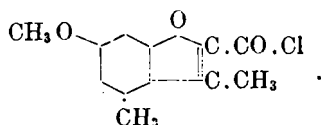
2'.4'-Diäthoxy-5-brom-1-benzoyl-cumaron. Aus Alkohol farblose, rhomboedrische Krystalle. Schmp. 126°. Mit konzentrierter Schwefelsäure betupft, färben sie sich rot; ihre schwefelsaure Lösung ist orange.

$C_{19}H_{17}O_4Br$ . Ber. C 58.61, H 4.37.  
Gef. » 58.49, » 4.35.

Das Cumaron-Derivat, in dem die Stellung des Bromatoms bekannt ist, erwies sich als vollkommen verschieden von dem 2'.4'-Diäthoxy-5'-brom-1-benzoyl-cumaron; es ist in letzterem Körper das Halogenatom ohne Zweifel in den Resorcin-Kern und zwar in die 5'-Stellung eingetreten.

Ferner habe ich mit Hrn. B. Rosenknopf durch Einwirkung des 5-Methoxy-2.3-dimethyl-cumarilsäurechlorides auf Phenoläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Derivate des 1-Benzoyl-cumarons dargestellt.

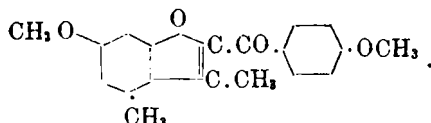
5-Methoxy-2.3-dimethyl-cumarilsäurechlorid,



1 Mol. 5-Methoxy-2.3-dimethyl-cumarilsäure<sup>1)</sup> wird fein zerrieben mit Schwefelkohlenstoff übergossen und mit gepulvertem Phosphor-pentachlorid versetzt. Man erwärmt das Ganze gelinde auf dem Wasserbade, und wenn die Salzsäureentwicklung beendet ist, gießt man die Lösung auf Eis. Das sofort erstarrende Säurechlorid wird auf Ton abgepreßt und aus Benzol umkrystallisiert. Schwach grünlich gefärbte Nadeln vom Schmp. 137°.

$C_{17}H_{11}O_3Cl$ . Ber. Cl 14.88. Gef. Cl 14.77.

2.3-Dimethyl-5.4'-dimethoxy-1-benzoyl-cumaron, aus Anisol, dem obigen Säurechlorid und Aluminiumchlorid.



Weißer, glänzender Nadelchen (aus Alkohol). Schmp. 145°.

$C_{19}H_{13}O_4$ . Ber. C 73.54, H 5.80.

Gef. » 73.69, » 5.83.

Konzentrierte Schwefelsäure: Nadelchen und Lösung orange.

2.3-Dimethyl-5.3'.4'-trimethoxy-1-benzoyl-cumaron, aus Veratrol, 5-Methoxy-2.3-dimethyl-cumarilsäurechlorid und Aluminiumchlorid.

Feine, weiße, glänzende Nadelchen (aus Alkohol). Schmp. 156°.

$C_{20}H_{20}O_5$ . Ber. C 70.58, H 5.88.

Gef. » 70.41, » 6.06.

Konzentrierte Schwefelsäure: Nadelchen und Lösung orangerot.

2.3-Dimethyl-5.2'.4'-trimethoxy-1-benzoyl-cumaron, aus Resorcin-dimethyläther, 5-Methoxy-2.3-dimethyl-cumarilsäurechlorid und Aluminiumchlorid.

Krystallisiert aus Alkohol in gelben, nadelförmigen Krystallen, die bei 115° schmelzen.

<sup>1)</sup> Kostanecki und Tambor, B. 42, 903 [1909].

$C_{20}H_{20}O_5$ . Ber. C 70.58, H 5.88.  
Gef. » 70.27, » 5.94.

Konzentrierte Schwefelsäure: Krystalle und Lösung orangerot.

2.3-Dimethyl-5.2'.5'-trimethoxy-1-benzoyl-cumaron,  
aus Hydrochinon-dimethyläther, 5-Methoxy-2.3-dimethyl-cumarilsäure-  
chlorid und Aluminiumchlorid.

Aus Alkohol krystallisiert es in gelben, würfelförmigen Prismen vom  
Schmp. 135°.

$C_{20}H_{20}O_5$ . Ber. C 70.58, H 5.88.  
Gef. » 70.37, » 6.02.

Konzentrierte Schwefelsäure: Krystalle rot, Lösung orangerot.

2.3-Dimethyl-5.2'.4'.6'-tetramethoxy-1-benzoyl-cumaron,  
aus Phloroglucin-trimethyläther, 5-Methoxy-2.3-dimethyl-cumarilsäure-  
chlorid und Aluminiumchlorid.

Krystallisiert aus Alkohol in schönen, schwach gelben, prismatischen  
Säulen, die bei 196—197° schmelzen.

$C_{21}H_{22}O_6$ . Ber. C 68.10, H 5.94.  
Gef. » 68.24, » 5.97.

Konzentrierte Schwefelsäure: Krystalle orangerot, Lösung orangegeleb.

2.3-Dimethyl-5.2'.3'.4'-tetramethoxy-1-benzoyl-cumaron,  
aus Pyrogallol-trimethyläther, 5-Methoxy-2.3-dimethyl-cumarilsäure-  
chlorid und Aluminiumchlorid.

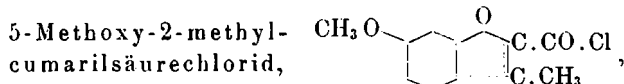
Der Eintritt der Reaktion mußte durch gelindes Erwärmen (10 Minuten)  
auf dem Wasserbade eingeleitet werden. Die Ausbeute war mangelhaft.

Aus Alkohol feine, gelbe Nadelchen. Schmp. 158°.

$C_{21}H_{22}O_6$ . Ber. C 68.10, H 5.94.  
Gef. » 68.24, » 5.97.

Konzentrierte Schwefelsäure: Krystalle rot, Lösung orangerot.

Mit Hrn. J. Lichtenbaum habe ich mit den Methyläthern von  
Phenolen das aus der 5-Methoxy-2-methyl-cumarilsäure<sup>1)</sup> dargestellte  
Säurechlorid zu 1-Benzoyl-cumaron-Derivaten gepaart. Das



wurde wie sein vorstehend beschriebenes Homologon erhalten.

Aus Benzol oder Äther grünliche Nadeln. Schmp. 104—105°.

$C_{11}H_9O_3Cl$ . Ber. Cl 15.59. Gef. Cl 15.16.

<sup>1)</sup> Kostanecki und Lampe, B. 41, 1332 [1908].



5.4'-Dimethoxy-2-methyl-1-benzoyl-cumaron,  
aus Anisol, 5-Methoxy-2-methyl-cumarilsäurechlorid und Aluminiumchlorid.

Aus Alkohol schwach gelb gefärbte Blättchen. Schmp. 140°.

$C_{18}H_{16}O_4$ . Ber. C 72.97, H 5.41.

Gef. » 72.95, » 5.69.

Konzentrierte Schwefelsäure: Krystalle rot, Lösung orange.

5.3'.4'-Trimethoxy-2-methyl-1-benzoyl-cumaron,  
aus Veratrol, 5-Methoxy-2-methyl-cumarilsäurechlorid und Aluminiumchlorid.

Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen, farblosen Blättchen.  
Schmp. 153—154°.

$C_{19}H_{18}O_5$ . Ber. C 69.94, H 5.52.

Gef. » 69.68, » 5.32.

Konzentrierte Schwefelsäure: Krystalle rot, Lösung orange.

5.2'.4'.6'-Tetramethoxy-2-methyl-1-benzoyl-cumaron,  
aus Phloroglucin-trimethyläther, 5-Methoxy-2-methyl-cumarilsäurechlorid und Aluminiumchlorid.

Aus verdünntem Alkohol dunkelgelbe, mikroskopisch kleine Blättchen.  
Schmp. 178°.

$C_{20}H_{20}O_6$ . Ber. C 67.42, H 5.62.

Gef. » 67.63, » 5.44.

Konzentrierte Schwefelsäure: Krystalle rot, Lösung orange.

5.2'.3'.4'-Tetramethoxy-2-methyl-1-benzoyl-cumaron,  
aus Pyrogallol-trimethyläther, 5-Methoxy-2-methyl-cumarilsäurechlorid und Aluminiumchlorid unter gelindem Erwärmen.

Aus verdünntem Alkohol hellgelbe, deutlich ausgeprägte Nadelchen.  
Schmp. 72—73°.

$C_{20}H_{20}O_6$ . Ber. C 67.42, H 5.62.

Gef. » 67.24, » 5.40.

Konzentrierte Schwefelsäure: Krystalle rot, Lösung schwach orange.

Bern, Universitätslaboratorium.