

**20. Hermann Leuchs und Rudolf Sperling¹⁾:
Umwandlungen des aus Acetondicarbonsäureester erhaltenen
Ester-lactons und Esters der Phloracetophenon-3.ω-dicarbon-
säure.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. Januar 1915.)

Vor einigen Jahren²⁾ wurde als Nebenprodukt der bekannten Kondensation des Malonesters mit Natrium ein Phloroglucinderivat aufgefunden, für das die Formel $C_{17}H_{20}O_{10}$ und die Konstitution eines Phloracetophenon-3.5.ω-tricarbonsäureesters,

$C_6(OH)_2-2.4.6-(CO_2C_2H_5)_2-3.5-(CO.CH_2.CO_2C_2H_5)-1$
ermittelt wurde.

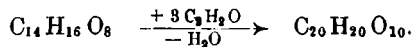
Der Ester lieferte ziemlich leicht Anhydride; so bei der Behandlung mit Schwefelsäure, mit Natronlauge unter Verseifung und mit Essigsäureanhydrid unter Acetylierung.

Für die Bildung dieser Derivate erschien ein Eingriff der CH_2 -Gruppe der Seitenkette in ein tautomeres Keton-Carbonyl des Phloroglucinrestes möglich, womit ein Weg zur Darstellung einer *para*-Brücke im Benzolkern gegeben wäre.

Wir haben diese Verhältnisse etwas eingehender bei einem leichter zugänglichen Körper untersucht, nämlich bei dem Ester $C_{14}H_{16}O_8$, den D. S. Jerdan³⁾ aus einem Lacton $C_{12}H_{10}O_7$ durch Alkohol-anlagerung erhalten hat. Das Lacton selbst entsteht bei der Natriumkondensation des Aceton-dicarbonsäureesters in kochendem Benzol mit ziemlich guter Ausbeute.

Der Ester $C_{14}H_{16}O_8$ hat die Konstitution $C_6H(OH)_2-2.4.6-(CO_2C_2H_5)-3-(CO.CH_2.CO_2C_2H_5)-1$, unterscheidet sich also von dem zuvor erwähnten nur durch das Fehlen einer Carbäthoxylgruppe im Benzolkern; er ist demnach Phloracetophenon-3.ω-dicarbonsäureester.

Die Acetylierung dieses Körpers in der früher beim Ester $C_{17}H_{20}O_{10}$ befolgten Weise durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat lieferte neben einem Derivat des zurückgebildeten Lactons in reichlicher Menge ein Produkt, das sich ganz analog wie früher durch Acetylierung und Wasserabspaltung gebildet hatte:



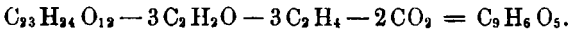
¹⁾ Dr. R. Sperling ist als Ulanen-Leutnant Anfang September im Westen gefallen.

²⁾ H. Leuchs und F. Simion, B. 44, 1874 [1911].

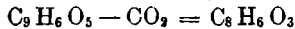
³⁾ Soc. 71, 1111.

Es hatte auch nach dem Aussehen der Krystalle große Ähnlichkeit mit dem alten Derivat $C_{23}H_{24}O_{12}$; bewiesen wurde aber die nahe Verwandtschaft durch das Ergebnis der Verseifung mit Jod- oder besser Bromwasserstoffsäure. Denn dabei wurde die gleiche schwer lösliche Säure vom Schmelzbereich $300-302^\circ$ erhalten, wie aus dem Derivat des Esters $C_{17}H_{20}O_{10}$.

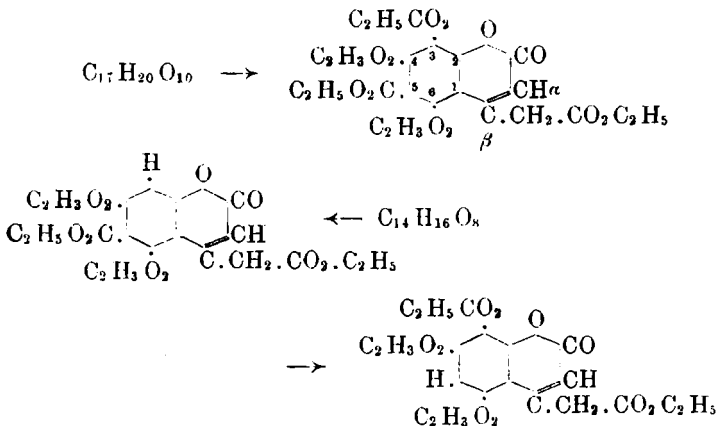
Die Formel dieser Säure war früher zu $C_9H_6O_5$ angenommen worden unter Voraussetzung einer Abspaltung dreier Acetylreste, dreier Äthylreste und zweier Moleküle Kohlendioxyd:



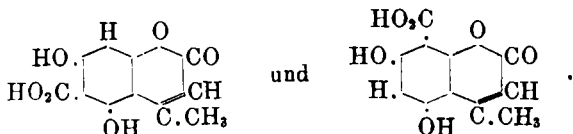
Wir haben nun das Verhalten der Säure näher untersucht; es zeigte sich erstens, daß sie durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure nicht verestert wird: dies spricht für die Stellung des Carboxyls im Benzolkern zwischen zwei *ortho*-Substituenten; zweitens wurde gefunden, daß die Säure bei 300° Kohlendioxyd verliert, und daß die gleiche Reaktion der in sauren Medien so beständigen Säure beim Erwärmen mit Anilin schon bei 100° leicht eintritt. Es entstand ein gut krystallisiertes Produkt, dessen Analyse nicht die erwartete Formel



gab, sondern die um einen Acetylrest reichere $C_{10}H_8O_4$. Damit war auch die Formel der Säure $C_9H_6O_5$ in $C_{11}H_8O_6$ abzuändern, zu der die gefundenen Werte ebenso gut passen, da sich die theoretischen Zahlen nur wenig unterscheiden. Es handelt sich demnach bei der Acetylierung der Phloracetophenondi- und tricarbonsäureester um eine Cumarinbildung, die bei letzterem nur in einer Richtung verlaufen kann: zu dem 4.6-Diacetyldioxy-cumarin- β -essig-3.5-dicarbonsäureester, während sich bei dem ersteren entweder der 3- oder der 5-Monocarbonsäureester bildet:



Für die Säure $C_{11}H_8O_6$ kommen nach dem Verhalten bei der Veresterung und bei der Behandlung mit Anilin wohl nur folgende 2 Formeln in Betracht:



Der Körper $C_{10}H_8O_4$ ist dann als 4,6-Dioxy- β -methylcumarin aufzufassen. In der Tat stimmt er wie sein Diacetylderivat mit den Produkten überein, die v. Pechmann und Cohen¹⁾ aus Phloroglucin und Acetessigester in der bekannten Weise erhalten haben.

Die Säure $C_{11}H_8O_6$ wurde übrigens in nicht unbeträchtlicher Menge auch durch saure Verseifung der nicht krystallisierenden Acetylierungsrückstände des Esters von Jerdan gewonnen. Es ist möglich, daß hier ein isomeres acetyliertes Cumarinderivat zugrunde liegt, wie dies oben abgeleitet ist.

Die Bildung ferner der gleichen Säure $C_{11}H_8O_6$ aus dem Acetylderivat $C_{21}H_{20}O_{12}$ der früher beschriebenen²⁾ Säure $C_{15}H_{16}O_{10}$ (Phloracetophenon-3,5- ω -tricarbonsäure-3,5-ester) läßt auch dieses als Cumarinabkömmling erscheinen.

Diese β -Ketosäure von der Struktur $C_6(OH)_2-2,4,6-(CO_2C_2H_5)_2-3,5-(CO.CH_2.CO_2H)-1$ verliert bei 165° Kohlendioxyd²⁾ und geht in das zugehörige Keton über, den Phloracetophenon-3,5-dicarbonsäureester, für den wir jedoch eine einfachere Darstellung gefunden haben, die in der Einwirkung von Acetylchlorid auf Phloroglucin-dicarbonsäureester bei Gegenwart von Eisenchlorid besteht.

Auch dieses Keton verhielt sich bei der Acetylierung anscheinend analog, da die Analysenwerte für das erhaltene Produkt mit einer Wasserabspaltung und dem Eintritt von drei Acetylresten in Übereinstimmung waren. Es wäre nun zu erwarten gewesen, daß dieses Derivat bei der Verseifung die gleiche 4,6-Dioxy- β -methylcumarin-3- oder 5-carbonsäure ($C_{11}H_8O_6$) gegeben hätte wie die andren acetylierten Produkte. Dies war jedoch nicht der Fall; es wurde vielmehr sofort ein carboxylfreier Körper gebildet, der aber von dem Dioxy-methylcumarin verschieden war. Seine Formel war auch nicht $C_{10}H_8O_4$, sondern die um ein Acetyl reichere $C_{12}H_{10}O_5$. Es scheint demnach, daß das Keton noch einen weiteren Essigsäurerest aufgenommen hat, möglicherweise an dem Methyl; so daß also bei der Reaktion 4 Reste ein- und 1 Mol. Wasser ausgetreten sind. Die aus-

¹⁾ B. 17, 2189 [1884].

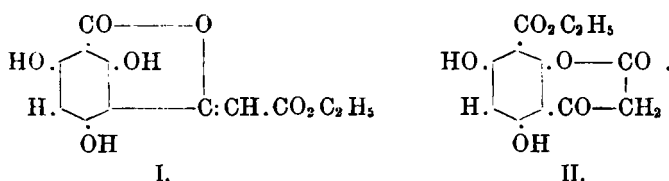
²⁾ B. 45, 1883 [1911].

geführten Molekulargewichtsbestimmungen bei dem ersten Acetyl-derivat, wie bei dem aus dem Körper $C_{12}H_{10}O_5$ bereiteten, bestätigten einigermaßen diese Annahme, für die ihre Analyse keine Entscheidung geben kann.

Die Arbeit enthält weiter eingehendere Versuche über die Darstellung des Lactons und Esters von Jerdan.

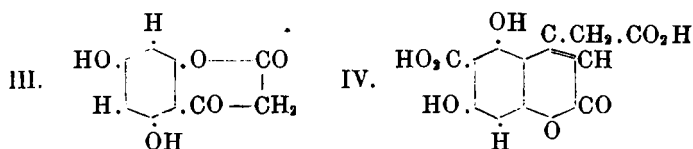
Es wurde gefunden, daß dem Lacton so stark saure Eigenschaften zukommen, daß es sich sogar in wäßrigem Natriumacetat leicht auflöst. Auf Grund dieser Beobachtung ließ sich seine Reingewinnung vereinfachen und gelang es, einige Nebenprodukte der Kondensation von ihm abzutrennen. Das eine scheint nach der Analyse ein Isomeres des Esters $C_{14}H_{16}O_8$ von Jerdan, das andre ein Anhydrid davon $C_{14}H_{14}O_7$ zu sein.

Als Formel für das Lacton ist von Jerdan I angenommen worden; wir halten jedoch II für wahrscheinlicher:



Die stark saure Gruppe dürfte durch Enolisierung oder Hydratisierung eines der beiden Carbonyle entstehen.

Durch Verseifung des Lactons mit Bromwasserstoffsäure erhielten wir den Körper $C_9H_6O_5 + 2H_2O$, dem wir folgende Formel III eines 4.6.β-Trioxycumarins geben:



Die Acetylierung des Lactons II lieferte mehrere Derivate. Das eine ist wohl eine Diacetylverbindung von noch saurem Charakter, bei deren Verseifung mit Bromwasserstoff ebenfalls die Säure $C_9H_6O_5$ entstand, neben einem schwer löslichen fluoreszierenden Stoff $C_{12}H_8O_6$, von der wahrscheinlichen Formel IV einer 4.6-Dioxy-cumarin-β-essig-3- oder -5-carbonsäure.

Das zweite von uns untersuchte Acetylderivat bildete sich in geringer Menge. Es ist leuchtend gelb und seine Formel stimmte auf die eines Di- oder Triacetyl-lactonanhydrids; es scheint jedoch unter Zusammentritt mehrerer Moleküle entstanden zu sein. Wenig-

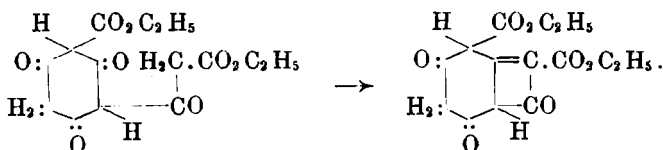
stens spricht die Analyse seines Verseifungsproduktes mit Jodwasserstoffsäure für eine kompliziertere Zusammensetzung.

Die schon von Jerdan ausgeführte Alkohol-anlagerung an das Lacton gab uns als Nebenprodukt ein Anhydrid $C_{14}H_{14}O_7$ des Phloracetophenon-dicarbonensäureesters, das ein bei 162° schmelzendes Tri- oder Diacetylderivat von einfachem Molekulargewicht lieferte. Das Anhydrid konnte auch aus dem Ester durch Behandlung mit kalter Schwefelsäure dargestellt werden.

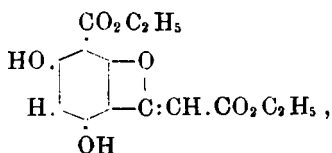
Die nicht krystallisierenden Produkte der Veresterung gaben bei der Acetylierung ein mit dem obigen Derivat (Schmp. 162°) isomeres bei 155° schmelzendes. Es scheint sich von einem zweiten Anhydrid des Esters abzuleiten.

Auf die Frage nach der Natur dieser Anhydride konnten wir bei der geringen Menge, die uns zu Gebote stand, nicht eingehen.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei ihnen die Abspaltung von Wasser in dem anfangs erwähnten Sinn erfolgt ist. Man mag dabei auch an die zur Seitenkette *ortho*-ständigen tautomeren Carbonyle denken, deren Beteiligung zwei isomere Anhydride liefern könnte, obgleich wegen der Entstehung von Vierringen diese Annahme weniger wahrscheinlich ist:



Eine andere Möglichkeit ist die Ätherbildung zwischen dem Enol-Hydroxyl der Seitenkette und den *ortho*- und *para*-ständigen Phenol-Hydroxylen etwa nach folgendem Schema:



die gleichfalls drei Isomere liefern könnte.

Die Verhältnisse liegen also ziemlich verwickelt, und es dürfte deshalb schwierig sein, für eine dieser Auffassungen einen einwandfreien Beweis zu führen.

Zu erwähnen ist schließlich noch, daß wir sowohl aus dem Lacton und dem Ester von Jerdan wie aus dem Ester $C_{17}H_{20}O_{10}$ durch Verseifung mit Wasser bei 170° , wie dies Meerwein¹⁾ vorge-

¹⁾ A. 398, 242 [1913].

schlagen hat, das zugrunde liegende Keton, das Phloracetophenon in guter Ausbeute haben darstellen können.

Dieser Körper von der Formel $C_6H_2(OH)_2 \cdot 2.4.6-(CO \cdot CH_3) \cdot 1 + H_2O$ erwies sich als identisch mit einem von G. Heller¹⁾ aus dem sogenannten Triaceto-triketo-hexamethylen durch Verseifung gewonnenen Körper $C_6H_2O_4$, der gleichfalls als ein Derivat des Triketo-hexamethylens aufgefaßt wird.

Wir glauben jedoch, daß die Bildungsweise unseres Produktes eher für die benzoide, gewöhnliche Phloroglucinformel spricht, zumal uns die Natur des von Bülow und Wagner²⁾ als Phloracetophenon beschriebenen Körpers nicht aufgeklärt zu sein scheint.

Acetylierung des Phloracetophenon-3.ω-dicarbon-säureesters.

10 g reiner, jedenfalls vom Lacton $C_{12}H_{10}O_7$ gänzlich freier Ester wurden mit 100 ccm Essigsäureanhydrid und 2.5 g geschmolzenem Natriumacetat zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann behandelte man die rotbraune Lösung mit 500 ccm Eiswasser, wobei schließlich ein halbfester, schmieriger Niederschlag blieb. Man gab verdünnte Salzsäure zu, ließ absetzen und filtrierte. Das gut ausgewaschene Harz wurde noch feucht mit 30 ccm Alkohol verrieben, der massive Krystalle und Nadeln ungelöst ließ. Sie wurden abgesaugt und mit eiskaltem Alkohol nachgewaschen. Ihre Menge war 4.5 g. Das Filtrat wurde mit Alkohol verdünnt, mit Tierkohle behandelt und eingengt, wobei es noch 1.3 g Krystalle lieferte. Beide Portionen wurden vereinigt und mit verdünnter Sodalösung verrieben. Ungelöst blieben 4.1 g massive gegen 140° schmelzende Krystalle und aus dem Filtrat konnten durch Schwefelsäure 1.6 g Nadeln ausgefällt werden, die gereinigt sich als das bei 197° schmelzende Acetylderivat des Lactons $C_{12}H_{10}O_7$ erwiesen (Mischprobe und Analyse).

Der nicht krystallisierende Rückstand der alkoholischen Lösung wurde durch einstündiges Kochen mit 10 Raumteilen Bromwasserstoffsäure (1.49) und 5 Tln. Eisessig verseift.

Der abgeschiedene Niederschlag wurde in der Kälte abfiltriert (1.8 g) und aus viel heißem Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhielt 1 g farblose Nadeln vom Schmp. 302° , deren Analyse die Werte für die später beschriebene Säure $C_{11}H_8O_6$ ergab:

$C_{11}H_8O_6$. Ber. C 55.93, H 3.39.
Gef. » 55.98, » 3.57.

¹⁾ B. 45, 418 [1912].

²⁾ B. 34, 1798 [1901].

Diacetyl-4.6-dioxy-cumarin- β -essig-3(5[?])-carbon-
säureester.

Die bei der Acetylierung gewonnenen massiven, gegen 140° schmelzenden Krystalle wurden für die Analyse aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umgelöst. Man erhielt farblose, schwere, glänzende Rhomboeder vom Schmp. 142—143°. Sie wurden bei 100° im Vakuum getrocknet.

$C_{20}H_{20}O_{10}$. Ber. C 57.14, H 4.76, Mol.-Gew. 420.
Gef. » 56.78, 56.89, » 4.83, 4.86, » 441 (in Benzol).

Die Substanz ist in Wasser und verdünntem Alkali unlöslich, leicht löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform und heißem Alkohol, schwer in Äther.

Oxydation des Diacetyl-4.6-dioxy-cumarin- β -essig-
3(5[?])-carbonsäure-diäthylesters.

5 g des bei 142—143° schmelzenden Derivates wurden in 250 ccm frisch destilliertem, trockenem Aceton gelöst und im Laufe von vier Stunden unter dauerndem Rühren mit 5 g Kaliumpermanganat versetzt ($8 \frac{0}{2}$).

Man verdampfte schließlich das Aceton und löste den Rückstand in wäßriger, schwelliger Säure auf, die dann öfters mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. Dessen Abdampfungsrückstand gab, in 25 ccm Benzol aufgenommen, 1 g farblose, kurze, schief abgeschnittene Prismen und nach dem Einengen noch 0.5 g. Für die Analyse wurde die Substanz aus wenig heißem Benzol oder Eisessig umkrystallisiert und bei 100° im Vakuum getrocknet.

$C_{20}H_{20}O_{13}$ (468). Ber. C 51.28, H 4.27.
Gef. » 51.33, 51.31, » 4.35, 4.37.

Das Produkt schmilzt bei 169—170°.

Es ist in Chloroform und heißem Alkohol leicht löslich, ziemlich leicht in heißem Wasser und Äther, schwer in heißem Ligroin. Wäßrige Soda nimmt es leicht auf, Kaliumbicarbonat gibt ein in Nadeln ausfallendes Kaliumsalz. Alkoholisches Eisenchlorid bringt eine violette Färbung hervor.

Es gelang nicht, unter den Produkten der Verseifung (von 0.3 g) mit Bromwasserstoffsäure bei 100° Oxalsäure nachzuweisen.

4.6-Dioxy- β -methyl-cumarin-3-(oder -5)-carbonsäure.

Diese Säure wurde durch saure Verseifung der nicht krystallisierenden Produkte bei der Acetylierung des Jerdanschen Esters erhalten.

In glatter Weise entsteht sie jedoch aus dem bei 142° schmelzenden Derivat des letzteren: 2 g davon wurden mit 20 ccm Bromwasserstoffsäure und 10 ccm Eisessig eine Stunde gekocht. Dabei oder nach dem Erkalten schied sich ein krystallinischer Niederschlag ab, dessen Menge 0.95 g oder 85 % der Theorie betrug. Die Säure wurde aus 300 Tln. kochendem Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

$C_{11}H_8O_6$. Ber. C 55.93, H 3.39.
Gef. » 55.84, » 3.38.

Die Säure schmilzt bei 300—302° unter Gasentwicklung (Kohlendioxyd).

Sie ist in einigen 100 Tln. heißem Eisessig oder Alkohol löslich, sonst fast unlöslich. Soda löst leicht, Eisenchlorid gibt eine violette Färbung.

Die Säure erwies sich nach allen Eigenschaften als identisch mit einer Vergleichsprobe, die in der früher¹⁾ angegebenen Weise aus dem Phloracetophenon-3.5.ω-tricarbonsäureester durch Acetylierung und Verseifung hergestellt war. Die Formel dieser Säure war damals zu $C_9H_6O_3$ angenommen worden:

$C_9H_6O_3$. Ber. C 55.67, H 3.10.
 $C_{11}H_8O_6$. » » 55.93, » 3.39.
Gef. » 55.67, 55.82, » 3.49, 3.43.

Die gefundenen Werte stimmen aber ebensogut auf die wirklich zutreffende Formel. Die Säure $C_{11}H_8O_6$ konnte übrigens auch aus dem früher beschriebenen²⁾, bei 145° schmelzenden Acetylderivat der Säure $C_{13}H_{16}O_{10}$ erhalten werden, so daß auch dieses als Cumarinabkömmling aufzufassen ist und seine Formel $C_{21}H_{20}O_{12}$ sein muß.

Versuch der Veresterung.

Die Säure blieb bei sechsständigem Kochen mit 100 Tln. gesättigter absolut-alkoholischer Salzsäure völlig unverändert.*

4.6-Diacetyl-dioxy-β-methyl-cumarin- 3-(oder -5)-carbonsäure.

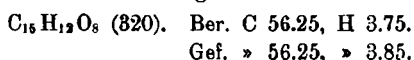
2 g Säure $C_{11}H_8O_6$ wurden mit 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat und 20 ccm Essigsäureanhydrid $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung wurde durch angesäuertes Eiswasser zersetzt, wobei das Produkt teils als Niederschlag sich abschied, teils aus dem Filtrat mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. Beide Teile wurden zusammen aus Alkohol umkrystalliert (2 g) und dann mit Sodalösung

¹⁾ B. 44, 1878 [1911].

²⁾ B. 44, 1881 [1911].

verrieben. Der darin unlösliche Anteil (0.06 g) stellte aus wenig Alkohol umkrystallisiert glänzende Nadeln vom Schmp. 135° dar, die mit dem unten erwähnten Derivat des Körpers $C_{10}H_8O_4$ (Schmp. 138—140°) eine starke Depression gaben.

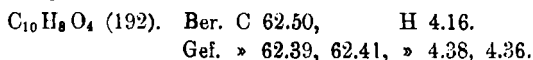
Der von Soda aufgenommene Körper wurde durch Schwefelsäure wieder ausgefällt und aus 80 ccm Alkohol umgelöst, woraus sich 1 g farblose glänzende Nadeln abschieden, die gegen 230° schmolzen, nachdem sie schon 20° vorher begonnen hatten sich zu zersetzen.



Der Körper ist in heißem Eisessig ziemlich leicht, in Alkohol von 78° ziemlich schwer löslich; sehr wenig in Chloroform, Äther und Benzol. Aus Eisessig krystallisiert er in Blättchen.

Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Säure $C_{11}H_{10}O_6$,
Bildung von 4.6-Dioxy- β -methyl-cumarin.

0.5 g Säure wurden mit 5 ccm Anilin eine Stunde im Wasserbad erhitzt, wobei die Substanz allmählich unter Entwicklung von Gas, das als Kohlendioxyd nachgewiesen wurde, in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde ohne Rücksicht auf den inzwischen entstandenen neuen Niederschlag verdünnte Salzsäure zugefügt und die ausgefallenen Krystalle abgesaugt. Sie wurden zuerst in heißem Alkohol mit Tierkohle behandelt, durch Wasser wieder abgeschieden und dann aus heißem Eisessig umgelöst. Man erhielt so 0.3 g stickstofffreie, farblose, vierseitige, spitzige Blättchen, die bei 277—279° nicht sehr scharf unter Bräunung schmolzen.



Die Substanz löst sich in der Hitze ziemlich leicht in Aceton, Alkohol, Eisessig, Essigester, schwer in Äther, heißem Wasser und Benzol, fast nicht in Petroläther. Sie löst sich in Soda farblos auf. Ihre wäßrige Lösung reagiert ziemlich stark sauer. Alkoholisches Eisenchlorid färbt violett.

Für das aus Phloroglucin und Acetessigester erhaltene Produkt $C_{10}H_8O_4$ werden der Schmp. 282—284° und ähnliche Löslichkeiten angegeben¹⁾ (allerdings das Ausbleiben der Eisenchlorid-Reaktion), so daß an der Identität nicht zu zweifeln ist. Zum Vergleich haben wir noch das Acetylderivat unserer Substanz dargestellt, das bei 138—140° schmolz ebenso wie das von v. Pechmann bereitete Derivat.

¹⁾ v. Pechmann und Cohen, B. 17, 2189 [1884].

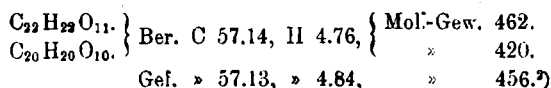
Neue Darstellungsweise
des Phloracetophenon-3.5-dicarbonensäureesters.

(Nach Versuchen von Dr. R. W. Leuchs.)

13.5 g Phloroglucin-dicarbonensäureester ($\frac{1}{30}$ Mol.) wurden in 100 ccm Ligroin auf dem Wasserbad gelöst und mit $\frac{1}{2}$ —1 g wasserfreiem Eisenchlorid versetzt. Dann gab man durch den Kühler 5 g Acetylchlorid (ber. 3.9 g) ziemlich schnell zu. Durch halbstündiges Erhitzen wurde die Umsetzung zu Ende geführt, worauf man das heiße Ligroin abgoß und den dunklen Bodensatz noch zweimal mit weniger Ligroin auskochte. Man verdampfte dieses und nahm den Rückstand in Alkohol auf, aus dem sich 4—4 $\frac{1}{2}$ g rötliche Krystalle abschieden, die gegen 120° schmolzen. Durch zweimaliges Umlösen aus Alkohol wurden sie ohne wesentlichen Verlust in farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 129°¹⁾ verwandelt. Die Ausbeute ist etwa 30%. Größerer Überschuß von Acetylchlorid oder kürzeres wie längeres Kochen sind ohne günstigen Einfluß.

Acetylierung des
Phloracetophenon-3.5-dicarbonensäureesters (R. W. L.).

2.2 g Keton wurden mit 10 Tln. Essigsäureanhydrid und $\frac{1}{3}$ Tl. geschmolzenem Acetat eine Stunde gekocht. Dann ließ man die rote Lösung über Nacht mit salzsaurem Wasser stehen. Es blieb ein halbfester Niederschlag, der mit wenig Alkohol verrieben wurde. Man erhielt 0.4 g kaum gefärbte Krystalle und noch 0.2 g aus der Mutterlauge. Das Rohprodukt wurde mit sehr verdünnter Sodalösung ausgewaschen und aus 20 Tln. heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man gewann so 0.45 g farblose, vierseitige Tafeln vom Schmp. 126—127°, die über Schwefelsäure getrocknet wurden.



Die Substanz ist in Aceton und Eisessig sehr leicht löslich; in Benzol und Chloroform leicht, in Äther und heißem Ligroin ziemlich löslich.

Verseifung des Acetylderivates (R. W. L.).

2.6 g Substanz wurden in 26 ccm heißem Eisessig gelöst. Bei Zugabe von 26 g Bromwasserstoffsäure von 48% entstand ein Nieder-

¹⁾ Vergl. B. 44, 1882 [1911].

²⁾ Eine 4.1-prozentige Lösung in Benzol gab eine Depression von 0.45°.

schlag von Nadeln, der aber bald wieder verschwand. Man kochte eine Stunde, verdünnte mit Wasser und saugte die ausgefallene rötliche Substanz (1.1 g) ab.

Für die Analyse wurde sie aus 20 Tln. heißem Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhielt leichte farblose Nadeln vom Schmp. 249—251°, die bei 100° getrocknet wurden.

$C_{12}H_{10}O_5$ (234). Ber. C 61.56, H 4.27.
Gef. » 61.96, 61.45, » 4.56, 4.36.

Die Substanz ist in Aceton, Alkohol, Essigester ziemlich löslich, in Chloroform ziemlich schwer, sehr schwer in heißem Benzol, Äther und heißem Wasser, unlöslich in Petroläther. Bicarbonat nimmt sie allmählich auf. Sie gibt mit dem Dioxy-methyl-cumarin eine Erniedrigung des Schmelzpunktes auf etwa 230°.

Das Acetylderivat wurde in der gewöhnlichen Weise dargestellt und isoliert. Ausbeute 0.4 g aus 0.4 g. Für die Analyse wurde es aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt darin in der Kälte schwer lösliche, glänzende, dünne Prismen vom Schmp. 128—129°, die über Schwefelsäure getrocknet wurden.

$C_{14}H_{12}O_6$. Ber. C 60.87, H 4.35, Mol.-Gew. 276.
 $C_{16}H_{14}O_7$. » » 60.38, » 4.40, » 318.
Gef. » 60.59, » 4.47, » 318.¹⁾

Der Schmelzpunkt der Substanz wird durch Beimengung des Derivates (138—140°) von $C_{10}H_8O_4$ auf etwa 110° erniedrigt.

Darstellung des Lactons von Jerdan.

Die verwendeten Mengen waren: 40 g frisch destillierter Aceton-dicarbonsäureester (2 Mol.), 200 ccm über Natrium getrocknetes Benzol und 7 g fein verteiltes Natrium (6.83 g = 3 At.).

Das Erhitzen auf dem Wasserbad wurde schon vor völliger Auflösung des Metalls begonnen und 5—6 Stunden fortgesetzt. Dann versetzte man mit 300 ccm Eiswasser und 9-n. Essigsäure bis zur stark sauren Reaktion. Die nötige Menge waren 23 ccm oder $\frac{2}{3}$ des Äquivalents. Nun trennte man die Benzolschicht ab, die nur wenig Substanz enthielt, zog noch einige Male mit Chloroform aus und fällte mit verdünnter Schwefelsäure. Der gelbliche Niederschlag wurde abgesaugt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Die Ausbeute war 18 g einschließlich von 1 g, das aus dem Filtrat mit Chloroform extrahiert wurde. Das Rohprodukt schmolz bei 183°; es kann ohne weiteres verwendet werden. Farblose Krystalle vom Schmp. 187° (Gelbfärbung von 180° an) erhält man durch Umlösen aus Eisessig.

Das Lacton ist in Wasser, Äther und Ligroin kaum löslich, in heißem Chloroform und Benzol ziemlich schwer, leicht in heißem Eisessig. Es verlaugt davon etwa 7 Tle. und krystallisiert daraus

¹⁾ In 2.2-prozentiger Eisessiglösung.

zuerst in Blättchen, die später ein mikrokrystallinisches Pulver geben. Es löst sich farblos in Alkalien, Soda und sogar in wäßrigem Natriumacetat.

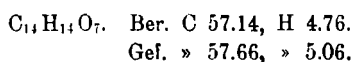
Mit alkoholischem Eisenchlorid gibt es eine grünlich violette Flüssigkeit. Entgegen der Angabe von Jerdan zeigt das reine Lacton mit konzentrierter oder verdünnter Salpetersäure keine Rotfärbung, auch nicht bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Einige Nebenprodukte der Kondensation finden sich in dem Chloroformauszug der essigsäuren Lösung; gelegentlich auch der schwefelsäuren. Der nach dem Verdampfen bleibende Rückstand wurde durch Aufnehmen in wenig Alkohol zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle ($\frac{1}{2}$ —1 g) wurden zunächst durch Waschen mit Natriumacetatlösung vom Lacton befreit.

Durch Aufnehmen in viel heißem Chloroform und Abkühlen erhielt man gewöhnlich geringe Mengen in Eisessig schwer lösliche, gegen 285° sich zersetzende Blättchen.

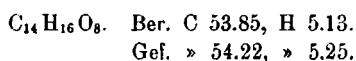
Der in Chloroform lösliche Anteil gab aus Eisessig umkrystallisiert häufig schwach grünliche Nadeln, die gegen 243° unter Zersetzung schmolzen, und das Filtrat nach dem Verdünnen mit Wasser neben weiteren Mengen davon farblose Tafeln vom Schmelzbereich 185 — 190° . Bisweilen erhielt man auch nur diese und keine Nadeln.

Die Nadeln wurden für die Analyse aus heißem Eisessig umkrystallisiert.



Die Nadeln lösen sich in Kalilauge mit gelber Farbe, ebenso in Vitriolöl. Alkoholisches Eisenchlorid färbt braun.

Die Tafeln wurden aus heißem Alkohol in Form kurzer massiver Prismen vom Schmp. 192° erhalten.



Die Substanz ist in Chloroform, warmem Eisessig und Alkohol leicht löslich, in Äther und heißem Benzol ziemlich schwer. Soda nimmt sie mit gelber Farbe auf; alkoholisches Eisenchlorid mit rotvioletter.

Verseifung des Lactons $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7$ zum 4.6.β-Trioxycumarin $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5$.

3 g Lacton wurden in je 30 ccm Bromwasserstoffsäure (1.49) und Eisessig heiß gelöst und 40 Minuten gekocht. Ein Niederschlag fiel

weder beim Abkühlen noch beim Verdünnen mit Wasser. Man dampfte deshalb im Vakuum zur Trockne, nahm in 200 ccm Wasser auf, kochte mit Tierkohle und schüttelte das Filtrat einige Male mit Essigester aus. Dessen Rückstand behandelte man wieder in Wasser mit Tierkohle, worauf man die Lösung im Vakuum auf 20 ccm einengte. Dabei schieden sich feine, fast farblose Nadeln ab, die in Essigester völlig löslich waren, rasch erhitzt bei 180–190° aufschäumten, wieder erstarrten, und sich von 210° an nach und nach zersetzten. Zur Analyse diente die aus Wasser noch einmal umkrystallisierte Substanz. Lufttrocken enthielt sie 2 Moleküle Wasser, das im Vakuum bei 100° ausgetrieben wurde.

$C_9H_6O_3 + 2H_2O$ (230). Ber. H_2O 15.65. Gef. H_2O 15.27, 15.50.

In 14 Tagen wurde an der Luft weniger als 1 Molekül sehr langsam wieder aufgenommen. Die wasserfreie Substanz wurde verbrannt.

$C_9H_6O_3$ (194). Ber. C 55.67, H 3.10.
Gef. » 55.64, 55.46, » 3.10, 2.91.

Der getrocknete Körper zersetzt sich von 210° unter Sintern und Braunfärbung und ist bei 240–250° völlig geschmolzen.

Er ist in Alkohol leicht löslich, in Aceton, Eisessig ziemlich, in Äther und Chloroform sehr wenig, in heißem Wasser schwer löslich. Er wird von Natriumacetat in Wasser nicht, leicht und ohne Farbe von Sodalösung aufgenommen und durch Säuren wieder ausgefällt. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus sauer und gibt mit Eisenchlorid eine tintenartige Färbung.

Acetylierung des Lactons.

10 g nicht weiter gereinigtes Lacton wurden mit 100 ccm Essigsäureanhydrid und 3 g frisch geschmolzenem Natriumacetat eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Dann kühlte man die sehr bald dunkelrot gewordene Lösung auf 0° ab und saugte nach einigen Stunden die ausgefallenen Kristalle ab, die mit Anhydrid und Äther nachgewaschen wurden. Ihre Menge war 7 g. Derivat I.

Das Filtrat wurde im Vakuum auf 15 ccm eingeengt. Beim Erkalten entstand eine zweite Fällung, die wie zuvor behandelt und dann noch mit Wasser salzfrei gewaschen wurde. Menge 0.4 g. Derivat II.

Die bleibende Mutterlange enthielt noch einiges von den zwei Derivaten, außerdem ein drittes, das wie I bei 197° schmolz. Doch wird ihre Trennung durch die Anwesenheit von harzigen Stoffen zu sehr erschwert.

Derivat I.

Die Substanz wurde für die Analyse unter Zusatz von Tierkohle aus kochendem Eisessig oder Essigsäureanhydrid umkrystallisiert. Die erhaltenen farblosen Nadeln wurden über Kali getrocknet.

$C_{18}H_{16}O_{10}$ (392).	Ber. C 55.10,	H 4.08,	$3C_2H_4O$, 45.9.
$C_{16}H_{14}O_9$ (350).	» » 54.86,	• 4.00,	$2C_2H_4O$, 34.3.
	Gef. » 54.82, 55.25, 54.62,	» 4.43, 4.22, 4.19,	» 44.8 ¹⁾ .

Das Derivat sintert von 185° an und schmilzt bei 196—197°.

Es ist in heißem Ligroin sehr wenig, in Äther sehr schwer, in Chloroform leicht löslich.

Es wird nicht von Natriumacetat, wohl aber von Sodalösung aufgenommen. Alkoholisches Eisenchlorid gibt braune Enolreaktion.

Verseifung des Diacetyl-lactons.

3 g reines Derivat wurden in 50 ccm heißem Eisessig gelöst und mit 30 ccm Bromwasserstoffsäure versetzt. Anfangs gab es eine klare Lösung, aber bald trat ein krystallinischer Niederschlag auf. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen fügte man noch 20 ccm der Mineralsäure zu und erhitze weiter 15 Minuten. Dann kühlte man in Eis und saugte die Krystalle ab: 0.4 g.

Das Filtrat gab mit Wasser verdünnt eine Abscheidung von 0.4 g amorpher Substanz und aus der bleibenden Mutterlauge konnten in der beim Lacton angegebenen Weise etwa 0.2 g des Körpers $C_9H_6O_5$ in zunächst sehr unreiner Form isoliert werden. Die gereinigte und getrocknete Substanz gab folgende Werte:

$C_9H_6O_5$.	Ber. C 55.67,	H 3.10.
	Gef. » 55.77, 55.54,	» 3.39, 3.42.

Der bei der Verseifung ohne weiteres ausfallende Stoff wurde für die Analyse aus viel heißem Eisessig mit Tierkohle umgelöst. Man erhielt fast farblose winzige Blättchen, die bei 100° im Vakuum getrocknet wurden.

$C_{12}H_8O_8$.	Ber. C 51.43,	H 2.86.
	Gef. » 51.60, 51.45,	» 2.78, 3.15.

Der Körper färbt sich von 240° an rot und schmilzt um 260° unter Zersetzung. Er ist in heißem Benzol sehr schwer löslich, auch in Aceton; letzteres gibt eine blau fluoreszierende Flüssigkeit. Er krystallisiert daraus in sehr kleinen vierseitigen Blättchen.

Acetylderivat II des Lactons.

Der nach obiger Vorschrift erhaltene Stoff wurde für die Analyse aus 30 Tln. heißem Eisessig umgelöst. Man erhielt schön gelbe Nadeln, die bei 100° im Vakuum getrocknet wurden.

¹⁾ Acetylbestimmung nach Wenzel: M. 18.659. Es findet wohl zugleich eine Essigsäurebildung aus der Seitenkette statt. Vgl. das Verhalten des Phloracetophenons, B. 45, 424 [1912].

Anhydrid des Di- und des Triacetyl-lactons.

$(C_{16}H_{12}O_3)_x$ (352) _x .	Ber. C 57.83,	H 3.64.
$(C_{18}H_{14}O_3)_x$ (374) _x .	» » 57.75,	» 3.74.
	Gef. » 57.43, 57.41,	» 4.24, 3.83.

Die Substanz schmilzt gegen 237°.

Sie ist in Chloroform ziemlich löslich, sehr schwer in heißem Alkohol. Sie wird von Soda nicht aufgenommen, von Ammoniak allmählich mit gelber Farbe, ebenso von Kalilauge mit himbeerroter, die wieder vergeht. Sie gibt keine Enolreaktion. In Vitriolöl löst sich der Stoff mit eosinroter Farbe, die auch bei 240° noch besteht.

Verseifung mit Jodwasserstoffsäure.

0.4 g des Körpers wurden in 12 ccm heißem Eisessig gelöst und nach Zugabe von 8 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) $\frac{3}{4}$ Stdn. gekocht. Aus der anfangs klaren Lösung hatten sich bald einheitliche kleine, fast farblose Nadeln abgeschieden, die abgesaugt und mit Eisessig und Wasser gewaschen wurden. Ihre Menge war 0.26 g. Sie wurden bei 100° im Vakuum getrocknet.

$C_{17}H_{14}O_3?$ (362).	Ber. C 56.36,	H 3.86.
	Gef. » 56.56, 56.36, 56.61,	» 3.85, 3.71, 3.73.

Die Substanz ist in den meisten Mitteln nicht oder kaum löslich. Mit Soda bildet sie eine gelbe Lösung; Säure fällt den Stoff amorph. Er schmilzt bis 360° nicht, fängt nur an zu sintern und sich zu bräunen.

Alkoholanlagerung an das Lacton $C_{12}H_{10}O_7$.

20 g aus Eisessig umkrystallisiertes Lacton wurden mit 100 ccm 5-prozentiger alkoholischer Salzsäure 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann kühlte man in einer Kältemischung und saugte die ausgefallenen Krystalle ab: Menge 15 $\frac{1}{2}$ g.

Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck auf etwa 20 mm eingeeengt und lieferte ein oder zwei weitere Krystallisationen von 2.5 g.

Diese letzten Fraktionen enthielten gewöhnlich ein bei 176° schmelzendes Nebenprodukt, das man durch rechtzeitiges Unterbrechen der Abscheidung als später ausfallend bis zu einer Menge von 0.5 g ohne weiteres rein erhalten konnte. Im andern Falle mußte man die damit verunreinigten Esteranteile mit etwa 20 Tln. Ligroin auskochen, wobei es entweder ungelöst blieb oder sich nach dem Abkühlen fest an die Wände setzte, während der Ester mehr lose Krystalle bildete. Die Gesamtausbeute an diesem Nebenprodukt betrug 0.7—1 g.

Der so gewonnene Ester enthielt kein Lacton mehr, da er an Natriumacetatlösung nur Spuren abgab. Zur weiteren Reinigung wurde er aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wobei in der Mutterlauge noch geringe Mengen des Nebenprodukts blieben.

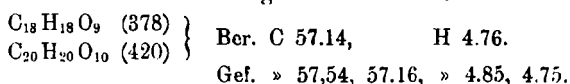
Der Ester schmilzt bei 92–93°. Er ist in Chloroform, Aceton, Benzol, Essigester, heißem Alkohol sehr leicht löslich, ziemlich leicht in Eisessig, warmem Äther und kochendem Ligroin, schwer in kaltem. Er krystallisiert aus diesen Mitteln in prismatischen Säulen mit schiefen Endflächen. Er wird leicht von wäßriger Soda aufgenommen, jedoch nicht von Acetat.

Durch saure Verseifung wird er in das Lacton zurückverwandelt, das dann in der oben angegebenen Weise weiter verändert wird.

Der bei der Isolierung des Esters erhaltene amorphe Rückstand wurde acetyliert, wie anschließend beschrieben wird.

Acetylderivat vom Schmp. 155°.

Die aus 40 g Lacton bleibende Menge von 10 g wurde mit 2 g trockenem Natriumacetat und 50 ccm Essigsäureanhydrid eine Stunde über freier Flamme gekocht. Die erkaltete Lösung wurde durch viel schwefelsaures Wasser zersetzt und das ungelöste halb feste Öl mit wenig Alkohol verrieben, aus dem sich 6 g krystallinisches Pulver abschieden. Bei der Behandlung mit wäßriger Soda ging die Hauptmenge, die sich als das bei 197° schmelzende Derivat des Lactons erwies, in Lösung. Der unlösliche Körper wurde aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Es fielen 0.5 g längliche, meist rechtwinklige Blättchen aus, die für die Analyse nochmals umgelöst und bei 100° und 12 mm getrocknet wurden.



Der Stoff schmilzt scharf bei 154–155°.

Durch Beimengung des bei 162° schmelzenden Isomeren (s. unten) tritt eine Erniedrigung ein. Auch unterscheidet er sich von diesem durch die Krystallform und durch die größere Löslichkeit, z. B. in Aceton.

Er ist in Aceton, Eisessig, Benzol leicht löslich, schwerer in Alkohol, wenig in Äther, sehr schwer in Petroläther. Alkoholisches Eisenchlorid gibt keine Farbänderung.

Anhydrid $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_7$ des Phloracetophenon-dicarbonsäureesters.

Der als Nebenprodukt der Alkohol-Anlagerung an das Lacton erhaltene Körper wurde für die Analyse aus 40 Raumteilen absolutem

Alkohol unter Zufügung von Tierkohle umkrystallisiert. Die abge-
schiedenen farblosen Nadeln wurden bei 100° getrocknet.

$C_{14}H_{14}O_7$ (394). Ber. C 57.14, H 4.76.
Gef. » 56.92, 57.58, » 4.95, 4.63.

Die Substanz schmilzt bei 175—176°.

Sie löst sich leicht in Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig und Aceton, sehr schwer in Äther, in heißem Ligroin und Wasser nur sehr wenig. Sodalösung nimmt sie mit gelblicher Farbe auf. Sie gibt mit alkoholischem Eisenchlorid eine rotviolette Flüssigkeit.

Acetylierung des Anhydrids.

0.5 g wurden eine Stunde am Rückflußkühler acetyliert. Beim Abkühlen fielen farblose Krystalle aus, die abgesaugt und mit Wasser salzfrei gewaschen wurden. Sie waren identisch mit denen, die sich aus dem Filtrat auf Zusatz von Wasser abschieden. Ihre ganze Menge war 0.7 g.

Sie wurden für die Analyse aus heißem Alkohol umgelöst und bei 100° getrocknet.

$C_{18}H_{18}O_9$ (378) } Ber. C 57.14, H 4.76.
 $C_{20}H_{20}O_{10}$ (420) }
Gef. » 57.15, » 5.03. Mol.-Gew. 438.¹⁾

Das Derivat krystallisiert in farblosen Rhomboedern oder massiven Tafeln, die bei 161—162° schmelzen. Auch zuerst in der Hitze ausfallende Nadeln gehen in diese Form über. Es ist in Chloroform leicht löslich, schwerer in Aceton, Essigester, Benzol, Eisessig, ziemlich wenig in Alkohol, sehr schwer in Äther und heißem Ligroin. Alkalilauge nimmt es nicht auf; alkoholisches Eisenchlorid ist ohne Wirkung.

Verseifung des Anhydrids $C_{14}H_{14}O_7$ und seines Acetyl- derivats.

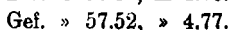
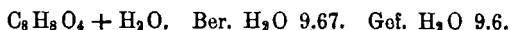
Sie wurde durch einstündiges Kochen mit 5 Tln. Eisessig und 20 Tln. Bromwasserstoffsäure bewirkt. Wir erhielten in beiden Fällen als einziges krystallisiertes Produkt die Säure $C_9H_6O_5$ in einer Ausbeute von etwa 50 % der berechneten.

Phloracetophenon (R. W. L.).

Dieses Keton entstand in guter Ausbeute (gegen 80 % der Theorie) beim einstündigen Erhitzen des Lactons und Esters von Jordan und des Esters $C_{17}H_{20}O_{10}$ mit der doppelten Menge Wasser im Rohr

¹⁾ In 1.46-prozentiger Eisessiglösung.

auf 160—170°. Der Rohrinhalt stellte bräunliche Krystalle dar, die zur Reinigung zweimal aus 50 Tln. heißem Wasser unter Zufügung von Tierkohle umkrystallisiert wurden. Man erhielt so gut wie farblose Nadeln, die lufttrocken 1 Mol. Wasser enthielten, das bei 100° und 15 mm ausgetrieben wurde.



Die Eigenschaften des Körpers stimmen mit den von Heller¹⁾ für das Aceto-triketo-hexamethylen angegebenen im allgemeinen gut überein; nur zeigt unser Produkt nicht die schwach rosa Farbe, auch finden wir, daß nach dem Sintern von 200° an Schmelzen bei 218° (unkorr.) zu einem roten Öl stattfindet, während Heller 209—210° angibt. Ferner wirkt wäßriges Natriumacetat nicht besonders lösend auf die Substanz.

Das »Phloracetophenon« von C. Bülow und Wagner²⁾ hat Eigenschaften, die unser Stoff nicht zeigt: »bei 280° noch nicht geschmolzen, in heißem Wasser schwer löslich, mit Bleiacetat flockiger Niederschlag«.

21. R. Anschütz und Willy Zimmermann: Über die Umwandlung von 2,6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol in 2,6-Dinitro-4-azoxybenzol.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 20. Januar 1915.)

Im Verlauf der in den letzten Jahren im hiesigen Chemischen Institut wieder aufgenommenen Untersuchung über die halbseitige Reduktion aromatischer Polynitrosustitutionsprodukte³⁾ wurde auch das 2,4,6-Trinitro-toluol in den Kreis der Versuche gezogen. Dabei

¹⁾ B. 45, 478 [1912].

²⁾ B. 34, 1798 [1901].

³⁾ Vergl. Z. Ang., Aufsatzteil 27, 352 [1914], dort sind bei der dritten Reihe von Dinitrosustitutionsprodukten infolge eines Versehens die Atomzahlen bei Wasserstoff und Kohlenstoff der in 1-Stellung stehenden Gruppen weggeblieben. Es muß heißen:

