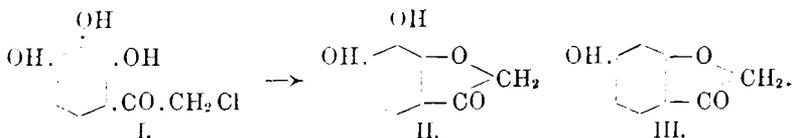


174. Adolf Sonn: Über Oxy-cumaranone.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 2. Juli 1917.)

Oxy-cumaranone und Oxy-cumaranone, von denen Abkömmlinge im Pflanzenreich vorkommen, sind bisher noch nicht dargestellt worden. Sie werden sich vielleicht aus den entsprechenden Oxy-cumaranonen gewinnen lassen. Von diesen ist seit längerer Zeit das sogenannte Anhydro-glykogallol¹⁾ (Formel II) bekannt, das aus Chloraceto-pyrogallol (I), erhalten durch Kondensation von Pyrogallol mit Chloressigsäure mittels Phosphoroxychlorids, beim Erwärmen der wäßrigen Lösung mit Calciumcarbonat entsteht.



Auch das 5-Oxy-cumaranon (III) ist von Brühl und Friedlaender²⁾ aus einem öligen, nicht einbeitlichen Bromprodukt, das bei der Bromierung von Resacetophenon-diacetat entstand und wahrscheinlich zum größten Teil ω -Brom-resacetophenon-diacetat enthielt, durch Kochen mit verdünnter Sodalösung erhalten worden; die Ausbeute war jedoch nicht gut.

Ein besseres Ergebnis erzielten Blom und Tambor³⁾ bei der Darstellung des Methyläthers vom 5-Oxy-cumaranon durch Kondensation von Resorcin-dimethyläther mit Brom-acetylbromid und darauffolgende Abspaltung von Halogenwasserstoff durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Kaliumacetat. Wie v. Auwers und Pohl⁴⁾ neuerdings nachgewiesen haben, wird bei der Kondensation die *ortho*-ständige Methoxygruppe durch das Aluminiumchlorid verseift, so daß der Ring-schluß nichts Überraschendes bietet.

Auf gleiche Weise haben schließlich Friedlaender und Schnell⁵⁾ das Dimethyl-phlor-acetophenon-chlorid aus Phloroglucin-trimethyläther und Chlor-acetylchlorid und daraus durch kurzes Erwärmen mit 1 Mol. Soda das 3.5-Dimethoxy-cumaranon gewonnen.

Das Chloraceto-phloroglucin und das 3.5-Dioxy-cumaranon (IV) nun waren bisher noch unbekannt. Die Methoden, die zu den Derivaten des Pyrogallols und Resorcins führten, sind beim Phloroglucin

¹⁾ Nencki, B. 27, 2737 [1894]. ²⁾ B. 30, 299 [1897].

³⁾ B. 38, 3589 [1905]. ⁴⁾ A. 405, 264 [1914].

⁵⁾ B. 30, 2153 [1897].

nicht brauchbar. Leicht erhält man aber den salzsauren Iminoäther des Chloraceto-phloroglucins, wenn man in Anlehnung an die Keton-synthese von Hoesch¹⁾ Chlor-acetonitril auf Phloroglucin in ätherischer Lösung unter Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff einwirken läßt. Beim Erwärmen mit Wasser wird außer Salmiak gleichzeitig der größte Teil des Chlors als Salzsäure abgespalten, so daß 3.5-Dioxy-cumaranon, vermischt mit nur wenig Chloraceto-phloroglucin, beim Abkühlen auskrystallisiert:



Durch etwas längere Behandlung mit heißem Wasser, schneller durch Kochen mit Kreide oder Kaliumacetat, läßt sich das Chlor leicht vollständig entfernen.

Es würde wohl schwierig sein, das Chloraceto-phloroglucin rein zu erhalten. Dagegen sind die Chloraceto-Verbindungen des Pyrogallols und des Resorcins, von denen die letztere noch nicht bekannt war, bequem auf diese Weise darzustellen. Damit ist auch das 5-Oxy-cumaranon leicht zugänglich.

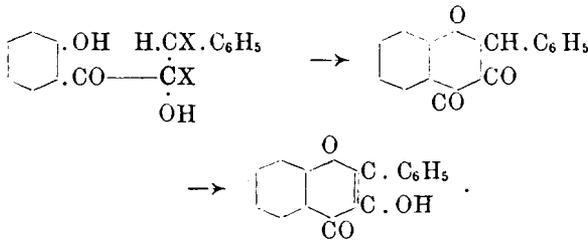
Mit Essigsäureanhydrid erhielten Brühl und Friedlaender²⁾ aus dem 5-Oxy-cumaranon eine Monoacetyl-Verbindung vom Schmp. 80.5°. Bei Wiederholung des Versuchs fand ich, daß mein Acetylprodukt zwar bei 80° schmolz, die trübe Flüssigkeit aber erst gegen 120° völlig klar wurde. Es zeigte sich nun, daß neben dem Monoacetyl-5-oxy-cumaranon in geringer Menge eine Verbindung entstanden war, die durch wiederholte Krystallisation aus Methylalkohol, worin sie viel schwerer löslich war, sich abtrennen ließ; ihre Analyse stimmte auf ein Diacetyl-cumaranon.

Vom 3.5-Dioxy-cumaranon hatte sich bei der Acetylierung anscheinend nur der Diacetylkörper gebildet; auch Feuerstein und Braß³⁾ haben beim 5.6-Dioxy-cumaranon (Anhydro-glykogallol) nur eine Diaceto- und eine Dichloraceto-Verbindung erhalten.

Bei der oben erwähnten Kondensation von Resorcin-dimethyläther mit Brom-acetylbromid glaubten Blom und Tambor⁴⁾ zum α -Bromresacetophenon-dimethyläther gelangt zu sein, der durch Austausch des

¹⁾ B. 48, 1122 [1915].

²⁾ a. a. O. ³⁾ B. 37, 817 [1904]. ⁴⁾ a. a. O.



Welche von diesen beiden Reaktionen hauptsächlich stattfindet, ist zumeist abhängig von der Stellung von Substituenten im Benzolring des Cumaranon. Für die Flavonbildung ist es günstig, wenn die *ortho*- oder *para*-Stellung zum Sauerstoff des Cumaranon-Ringes besetzt ist, während Substituenten in *meta*-Stellung die Sprengung des Cumaranon-Ringes erschweren. v. Auwers und Pohl¹⁾ erhielten daher bei ihrer Synthese des Fisetins den Fisetin-trimethyläther nur in einer Ausbeute von etwa 6 %, der Theorie aus Trimethyl-benzal-cumaranon-dichlorid.

Da nun die meisten gelben Flavonolfarbstoffe als Abkömmlinge des Phloroglucins 2 Substituenten in *meta*-Stellung zum Cumaranon-Sauerstoff besitzen, erscheint ihre Gewinnung nach dem Verfahren von v. Auwers nicht sehr aussichtsreich. Vielleicht gelingt es, durch leicht wieder zu entfernende Substituenten in *para*- und *ortho*-Stellung dem ungünstigen Einfluß der Hydroxygruppen in der *meta*-Stellung entgegenzuwirken.

3.5-Dioxy-cumaranon (Formel IV).

In eine Lösung von 10 g wasserfreiem Phloroglucin und 6 g Chloracetonitril in 50 ccm reinem Äther leitet man trocknen Chlorwasserstoff. Je nach der Stärke des Gasstroms beginnt nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. die Abscheidung des fast farblosen Ketimid-hydrochlorids. Man setzt das Durchleiten noch etwa 2 Stdn. fort, nimmt nach dem Abgießen des Äthers die Krystallmasse in 100 ccm Wasser auf und schüttelt mit etwas Äther durch. Wird die wäßrige Lösung nach dem Abtrennen mit etwa 50 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich das Sulfat sehr bald als dicker Krystallbrei ab. Er wird abgesaugt und in 150 ccm Wasser gelöst. Erhitzt man die Lösung $\frac{1}{4}$ Stde. zum Sieden, so beginnt schließlich schon in der Wärme die Abscheidung des Cumaronons in derben, etwas rötlich gefärbten Krystallen. Durch Umlösen aus heißem Wasser, dem etwas Kreide oder Kaliumacetat zugesetzt ist, erhält man es rein. Die Ausbeute ist sehr gut.

¹⁾ B. 48, 85 [1915]; s. auch A. 405, 244 [1914].

Für die Analyse wurde schließlich noch aus etwa 150 Tln. Wasser bei Gegenwart von etwas Tierkohle umkrystallisiert und bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.1647 g Sbst.: 0.3470 g CO₂, 0.0534 g H₂O.

C₈H₆O₄ (166.05). Ber. C 57.81, H 3.64.

Gef. » 57.46, » 3.63.

Das 3.5-Dioxy-cumaranon stellt glasglänzende, derbe, schräg abgeschnittene Tafeln dar. Es schmilzt nach vorheriger Dunkelfärbung gegen 250° (unkorr.) unter Zersetzung. In heißem Alkohol und Aceton ist es ziemlich schwer löslich, in Essigester sehr schwer, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin. Mit Eisenchlorid färbt es sich bordeauxrot. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist braungelb gefärbt.

Diacetyl-3.5-dioxy-cumaranon. 1 g Dioxy-cumaranon wird mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Auf Zusatz von Wasser fällt ein Öl aus, das bald erstarrt. Aus 10 ccm absolutem Alkohol erhält man glänzende, hexagonale Prismen. Für die Analyse wurde bei 100° im Vakuum getrocknet.

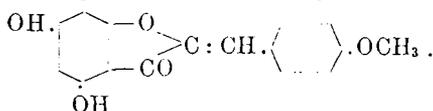
0.1756 g Sbst.: 0.3703 g CO₂, 0.0667 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₆ (250.08). Ber. C 57.58, H 4.03.

Gef. » 57.51, » 4.25.

Das Diacetyl-cumaranon ist leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, Essigester und Benzol, schwer in Äther, Ligroin und Wasser; von Chloroform wird es schon in der Kälte leicht aufgenommen. Es schmilzt bei 122° (unkorr.) zu einer klaren Flüssigkeit. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotorange gefärbt; mit Eisenchlorid gibt es keine Färbung.

p-Methoxy-benzal-3.5-dioxy-cumaranon,



Zu einer Lösung von 1 g 3.5-Dioxy-cumaranon (chlorhaltiges Rohprodukt) in 20 ccm 20-prozentiger Kalilauge gibt man 1 g Anisaldehyd in 20 ccm Alkohol und läßt die klare, rote Lösung etwa 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Beim Ansäuern fällt ein feinpulvriger, gelber Niederschlag aus. Für die Analyse wurde aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert und bei 100° im Vakuum getrocknet.

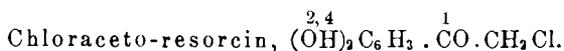
0.1604 g Sbst.: 0.3970 g CO₂, 0.0640 g H₂O. — 0.1270 g Sbst.: 0.3134 g CO₂, 0.0506 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₅ (284.09). Ber. C 67.58, H 4.26.

Gef. » 67.50, 67.30, » 4.46, 4.46.

Die Benzalverbindung schmilzt nach vorhergehender Sinterung bei 224—225° (unkorr.). Aus verdünntem Alkohol erhält man sie in

orangegeiben, zu dichten Büscheln vereinigten, sternförmig angeordneten Nadelchen. Mit Eisenchlorid färbt sie sich rotbraun; die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange gefärbt. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in heißem Essigester, sehr schwer in Äther und Benzol, gar nicht in Ligroin; auch von heißem Wasser wird fast nichts aufgenommen.



Zu einer Lösung von 6 g Resorcín und 4 g Chlor-acetonitril in 20 ccm trockenem Äther fügt man 4 g frisch geschmolzenes und rasch gepulvertes Zinkchlorid und leitet dann während einiger Stunden Salzsäuregas ein. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein Öl ab, und es entstehen schließlich zwei Schichten, von denen die untere allmählich fest wird. Man läßt einige Stunden stehen, gießt den Äther ab und spaltet dann das Imidhydrochlorid durch Kochen mit Wasser. Es sind etwa 250—300 ccm Wasser nötig, um die Menge in Lösung zu bringen. Man hält 10 Minuten im schwachen Sieden und kühlt zur Krystallisation ab. Die Ausbeute beträgt etwa 90 % der Theorie.

Für die Analyse krystallisiert man die getrocknete Substanz aus heißem Benzol um oder löst in kaltem Äther, entfärbt durch Erwärmen mit etwas Tierkohle und versetzt mit so viel Ligroin, bis die Abscheidung von oft zentimeterlangen, glänzenden, schmalen Prismen beginnt.

Das Chlor wurde nach Busch¹⁾ bestimmt.

0.3508 g Sbst.: 18.95 %₁₀-AgNO₃.

C₈H₇O₃Cl (186.5). Ber. Cl 19.01. Gef. Cl 19.15.

Das Chloraceto-resorcín schmilzt nach schwacher Sinterung bei 131° (unkorr.) zu einer klaren Flüssigkeit. Es ist in Äther, Alkohol, Aceton und Essigester auch in der Kälte leicht löslich. Die Lösung in Aceton gibt mit Wasser eine Emulsion, die beim weiteren Zusatz wieder verschwindet, und erst nach längerem Stehen scheiden sich dann farblose, derbe Prismen aus. In Chloroform, Benzol und Ligroin ist die Verbindung ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in dichten Büscheln von feinen Nadeln. Sie läßt sich auch aus heißem Wasser umkrystallisieren; doch ist längeres Kochen zu vermeiden, da sich sonst leicht etwas Salzsäure unter Bildung von Cumaranon اسپaltet. Mit Eisenchlorid gibt sie eine braunrote Färbung. Setzt man zu der ätherischen Lösung des Chloraceto-resorcíns alkoholisches Methylamin, so scheidet sich das Methylaminsalz aus; es löst sich sehr leicht in kaltem Wasser; beim Erwärmen tritt auch hier Ringschluß zum Cumaranon ein.

¹⁾ B. 49, 1064 [1916].

Chloraceto-resorcin + Diazomethan.

Zu der ätherischen Lösung von Diazomethan aus 15 ccm Nitrosomethylurethan gab ich 5 g Chloraceto-resorcin in 40 ccm Äther. Nach Aufhören der Stickstoff-Entwicklung wurde der Äther verdunstet und die mit etwas harzigem Öl durchsetzten Krystalle mit verdünntem Alkohol gewaschen (3.2 g). Aus wäßrigem Aceton oder Alkohol erhielt ich dünne Prismen oder Nadeln vom Schmp. 114° (unkorr.). Sie zeigten die Eigenschaften des von v. Auwers und Pohl beschriebenen 5-Methoxy-2-chlor-acetophenols, von dem sie den Schmp. 116° angeben.

Beweisend dafür, daß der Monomethyläther des Chloraceto-resorcins entstanden war, ist ferner, daß er beim Erwärmen mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung sehr leicht in das von Blom und Tambor und von v. Auwers und Pohl dargestellte 5-Methoxy-cumaranon überging.

0.1591 g Sbst.: 0.3861 g CO₂, 0.0752 g H₂O.

C₉H₈O₃ (108.06). Ber. C 65.83, H 4.91.

Gef. » 66.18, » 5.29.

Den Schmelzpunkt des 5-Methoxy-cumaranons fand ich in Übereinstimmung mit v. Auwers und Pohl bei 119° (unkorr.).

5-Oxy-cumaranon (Formel III).

Zur Neutralisation der Salzsäure fügt man zur heißen, wäßrigen Lösung des Chloraceto-resorcins Calciumcarbonat hinzu und engt ein; der größte Teil des Cumaranons scheidet sich schon in der Hitze aus. Schneller und bequemer kann man die Salzsäure in alkoholischer Lösung durch Kaliumacetat abspalten. Dazu erwärmt man auf dem Wasserbade, bis kein Chlorkalium sich mehr abscheidet (etwa ¼ Stde.), und gibt Wasser bis zur Krystallisation hinzu.

Brühl und Friedlaender¹⁾ beschreiben das Cumaranon nur ganz kurz als schwerlösliche, weiße Nadelchen vom Schmp. 243°. Ich erhielt die Verbindung immer nur in Form von perlmutterglänzenden, schuppenartigen Blättchen; unter dem Mikroskop erscheinen sie als langgestreckte, rhombische Tafeln. Sie schmilzt bei 242° (unkorr.) zu einer dunkelroten Flüssigkeit, nachdem sie sich schon vorher allmählich etwas rot gefärbt hat. Mit Eisenchlorid gibt sie keine Färbung; auch die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist farblos. Sie ist schwer löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

¹⁾ B. 30, 299 [1897].

Acetylverbindungen. 5 g 5-Oxy-cumaranon wurden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid während 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Beim Eingießen in Wasser schied sich ein Öl aus, das bald fest wurde. Das Acetylprodukt wurde wiederholt aus Methylalkohol umkrystallisiert. Der schwerer lösliche Anteil stellt die Diacetylverbindung dar. Aus den Mutterlaugen erhält man durch Fällen ein Gemisch von Diacetyl- und Monoacetyl-Produkt, das in überwiegender Menge entstanden ist. Durch wiederholte Behandlung mit wenig Methylalkohol lassen sie sich trennen. Die Monoacetyl-Verbindung muß sich schließlich klar in kaltem Äther lösen.

Monoacetyl-5-oxy-cumaranon. Die aus wenig Methylalkohol krystallisierte und im Exsiccator getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0.1770 g Sbst.: 0.4046 g CO₂, 0.0733 g H₂O.

C₁₀H₈O₄ (192.06). Ber. C 62.48, N 4.20.
Gef. » 62.34, » 4.64.

Das Acetyl-cumaranon ist schon von Brühl und Friedlaender ganz kurz als ein in langen Nadeln krystallisierender Körper vom Schmp. 80.5° beschrieben, von dem sie allerdings keine Analyse gemacht haben. Wie schon oben erwähnt, ergab das Rohprodukt nach meiner Beobachtung bei 80° eine trübe Schmelze, die erst gegen 120° klar wurde. Die reine Acetylverbindung schmilzt bei 79° (unkorr.), nachdem schon vorher schwache Sinterung eingetreten ist. Sie krystallisiert aus Methylalkohol in perlmutterglänzenden Schuppen. Sie ist schwer löslich in Wasser, leicht in Aceton, Essigester, Benzol und Äther in der Kälte, etwas schwerer in kaltem, sehr leicht in heißem Alkohol; von Ligroin wird sie in der Wärme ziemlich leicht aufgenommen. In konzentrierter Schwefelsäure geht sie mit gelbstichiger, ponceauroter Farbe in Lösung.

Diacetyl-5-oxy-cumaranon. Es krystallisiert aus Methylalkohol, worin es sehr viel schwerer löslich ist als die Monoacetyl-Verbindung, in derben, etwas gelblich gefärbten, flächenreichen Krystallen.

Für die Analyse wurde bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.1624 g Sbst.: 0.3640 g CO₂, 0.0662 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₅ (234.08). Ber. C 61.52, H 4.30.
Gef. » 61.13, » 4.56.

Zur Bestimmung der Acetylgruppen erhitzte man mit ganz verdünnter Natronlauge, säuerte mit Phosphorsäure an und destillierte die Essigsäure mit Wasserdampf in gemessene $\frac{1}{4}$ -Natronlauge über.

0.1770 g Sbst.: 6.36 $\frac{1}{4}$ -NaOH.

Ber. für 2 CH₃.CO: 6.05 $\frac{1}{4}$ -NaOH.

Das Diacetyl-5-oxy-cumaranon schmilzt nach schwacher Sinterung bei 157–159° (unkorr.) zu einer klaren Flüssigkeit. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure istponceaurot gefärbt. Es löst sich leicht in heißem Essigester und Benzol, ebenso in Alkohol und Aceton, woraus es durch Wasser als farblose, kleine Prismen gefällt wird.

175. S. Lindenbaum: Über β -methylierte Zimtsäuren.

(Eingegangen am 10. August 1917.)

Die Veröffentlichung von R. Stoermer, F. Grimm und E. Laage¹⁾ über β -alkylierte Zimtsäuren im letzten Heft dieser »Berichte« veranlaßt mich, über einige Beobachtungen kurz zu berichten, die ich bereits vor ca. vier Jahren gemacht habe, deren Bekanntgabe seinerzeit aus äußeren Gründen unterblieben ist.

Ich war genötigt, einige β -substituierte Zimtsäuren darzustellen, und benutzte hierfür zunächst das Verfahren von Schroeter²⁾, welches in der Kombination von Ketonen mit Jod-essigester und Magnesium besteht. Das Verfahren liefert durchweg recht mäßige Ausbeuten und besitzt weiterhin den Übelstand, daß man gezwungen ist, den nicht käuflichen Jod-essigester selbst darzustellen, was zudem mit erheblichen Kosten verbunden ist. Ich gab diese Methode daher bald auf und ersetzte den Jod-essigester durch den billig käuflichen Brom-essigester sowie das Magnesium durch Zink, ein Verfahren, das, von Reformatsky³⁾ entdeckt, Schroeter⁴⁾ zwar ebenfalls anführt, aber offenbar auf seine Brauchbarkeit für vorliegenden Zweck nicht genügend geprüft hat, während Rupe und Busolt⁵⁾ auf diesem Wege ziemlich glatt zur β -Phenyl-zimtsäure gelangen konnten.

Als ich nach diesem Verfahren die β -Methyl-zimtsäure herzustellen versuchte, bemerkte ich bei der Vakuumdestillation des Kondensationsprodukts keine Wasserabspaltung, wie bei der Schroeterschen Darstellungsweise, sondern erhielt ein innerhalb eines Grades siedendes reines Produkt mit vorzüglicher Ausbeute. Durch Verseifung dieses Esters entstand aber nicht β -Methyl-zimtsäure, sondern eine stark wasserlösliche, erst auf Zusatz von Kochsalz ausfallende ölige, nicht kristallisierende Säure. Diese Beobachtung deckt sich ungefähr mit

¹⁾ B. 50, 959 [1917].

²⁾ B. 37, 1090 [1904]; 40, 1589 [1907]; 41, 5 [1908].

³⁾ B. 20, 1210 [1887]; 28, 2842 [1895]. ⁴⁾ B. 37, 1091 [1904].

⁵⁾ B. 40, 4537 [1907].