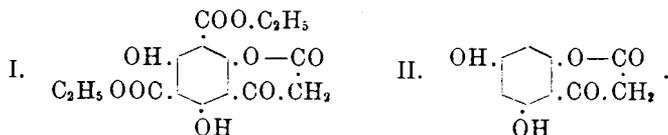


178. Adolf Sonn: Über β -Oxy-cumarine.

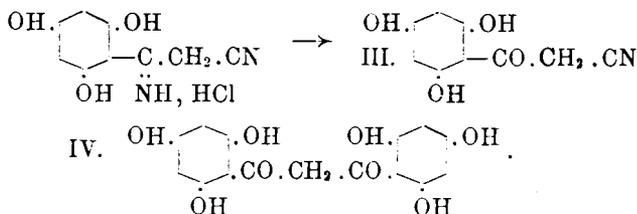
[Aus dem Chem. Institut der Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 25. Juli 1917.)

Für das zuerst von Jerdan¹⁾ durch Kondensation von Acetondicarbonsäureester mittels Natriums in warmem Benzol dargestellte Lacton $C_{12}H_{10}O_7$ hatte sich aus seinem Verhalten gegenüber Aldehyden schließlich die Struktur eines 3(5)-Carboxäthyl-4.6- β -trioxy-cumarins (I.) ergeben²⁾. Das daraus durch Abspaltung von Carboxäthyl erhaltene 4.6- β -Trioxy-cumarin (II.) läßt sich auch vom Phloroglucin aus aufbauen.



Leitet man in eine Lösung von Malonitril und Phloroglucin in wasserfreiem Äther Salzsäuregas (entsprechend der Ketonsynthese von K. Hoesch³⁾), so fällt ein Ketimidhydrochlorid aus, das durch Kochen mit Wasser in Cyanaceto-phloroglucin übergeführt wird:



Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren wird es zum Trioxy-cumarin verseift. Daneben entsteht in geringerer Menge eine in heißem Wasser fast unlösliche Verbindung, die keinen Stickstoff enthält; ihr kommt wahrscheinlich die Formel eines Hexaoxy-dibenzoyl-methans (IV.) zu.

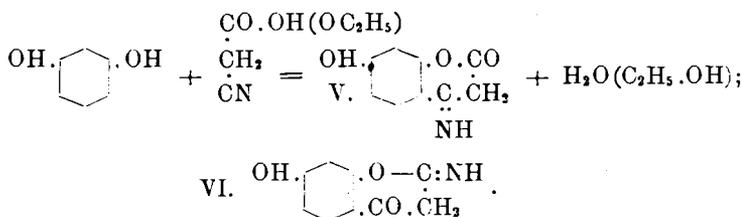
Für die präparative Darstellung des Trioxy-cumarins (II.) benutzt man an Stelle des Malonitrils besser den billigeren Cyan-essigester oder die Cyan-essigsäure. Man erhält dann, im Gegensatz zu den bisher bekannten Synthesen nach Hoesch, ein stickstoffhaltiges, aber chlorfreies Produkt, das gegen heißes Wasser äußerst beständig ist. Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren geht es aber glatt in das 4.6- β -Trioxy-cumarin (II.) über.

1) Soc. 71, 1111 [1897]. 2) A. Sonn, B. 50, 138 [1917].

3) B. 48, 1122 [1915]; 50, 462 [1917].

In gleicher Weise kann Resorcin mit Cyan-essigsäure oder -ester, besonders bei Gegenwart von Zinkchlorid, kondensiert werden.

Um einen Einblick in die Struktur dieser stickstoffhaltigen Verbindungen zu bekommen, untersuchte ich zunächst das Resorcinderivat. Die Analyse ergab die Formel $C_9H_7O_3N$. Es war mithin, in Übereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen bei diesen Synthesen, sehr wahrscheinlich ein cyclischer Imidoäther entstanden, nur enthielt er im Gegensatz dazu die Imidogruppe in freier Form:



Da E. Fischer¹⁾ vor kurzem gezeigt hat, daß die Kondensation des Nitrils bei der Synthese nach Hoesch unter Umständen an der Phenolgruppe erfolgt und so zu isomeren Imidoäthern führt, so war auch die Formel VI in Betracht zu ziehen.

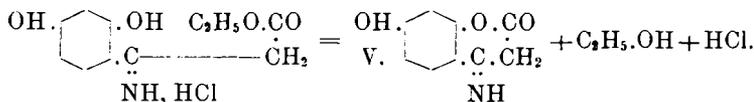
Unter bestimmten Bedingungen, wenn man nämlich bei Anwendung von Cyan-essigester das Einleiten der Salzsäure nach etwa einer halben Stunde unterbricht, erhält man statt der schwerlöslichen, stickstoffhaltigen Verbindung eine ölige Schicht, die in der Kälte leicht in Wasser löslich ist und beim Kochen Resacetophenon liefert. (Schmp. 142°; Rotfärbung mit Eisenchlorid.)

0.1473 g Sbst.: 0.3394 g CO_2 , 0.0714 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3$ (152.06). Ber. C 63.15, H 5.29.

Gef. » 62.84, » 5.42.

Man kann nun vermuten, daß sich zunächst das Imidhydrochlorid vom Resacetophenon- ω -carbonsäureester bildet, das dann unter Alkoholabspaltung und Ringschluß in die schwerlösliche, salzsäurefreie Imidoverbindung übergeht:

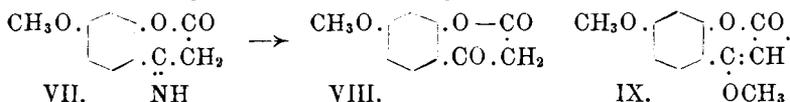


Die Eigenschaften der Methylderivate ferner sprechen eindeutig für die Formel V.

Bei der Behandlung mit überschüssigem Methylsulfat und Alkali erhält man ein Monomethylderivat des Imidoäthers (VII.), das in Lauge

¹⁾ B. 50, 693 [1917].

unlöslich ist. Durch Erwärmen mit 50-prozentiger Schwefelsäure oder verdünntem Alkali geht es unter Ersatz der Imidogruppe durch Sauerstoff in das alkalilösliche 4-Methoxy- β -oxy-cumarin (VIII.) über, das auch als Hauptprodukt der Methylierung von 4, β -Dioxy-cumarin neben der in der Lauge unlöslichen Dimethylverbindung (IX.) sich bildet:



Entspräche der Imidoäther der Formel VI, so müßte die Monomethylverbindung in Alkali löslich sein.

Einige andere Versuche, welche die Formel V beweisen sollten, führten nicht zum Ziel. Beim Einleiten von Ammoniak in die Suspension des Imidoäthers in absolutem Alkohol entstand bald klare Lösung; aus der bei 0° gesättigten Lösung wurde aber auch nach tagelangem Stehen die Verbindung unverändert wiedergewonnen. Das Monomethyl-ketimid löste sich überhaupt nicht in alkoholischem Ammoniak. Beim Versuch, durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit Alkohol, der 3% Salzsäure enthielt, die Seitenkette zum Ester aufzuspalten, wurde die Imidogruppe abgespalten.

Besonders zu erwähnen sind die schön krystallisierenden Acetylverbindungen der Ketimide. Sie eignen sich wegen ihres scharfen Schmelzpunktes sehr gut zur Charakterisierung der Imidoäther, die alle erst oberhalb 300° unter starker Zersetzung schmelzen. Außer den Phenolgruppen nimmt die Seitenkette, wahrscheinlich an der Imidogruppe, noch einen Essigsäurerest auf.

Durch Schütteln mit verdünntem Alkali in der Kälte gehen die Acetylprodukte allmählich, doch ziemlich leicht in Lösung, und beim Ansäuern fallen voluminöse Niederschläge aus, die aus verdünntem Alkohol schön krystallisieren und partiell acetylierte Imidoäther darstellen; es wird vermutlich der Essigsäurerest in *para*-Stellung zur Ketimidgruppe abgespalten. Die Methyl-derivate nehmen auch Acetyl auf, das durch Alkali nur beim Erhitzen unter Spaltung des ganzen Moleküls wieder freigemacht wird.

Während das 4,6, β -Trioxy-cumarin ebenso leicht wie das Lacton von Jerdan durch bloßes Erwärmen mit Aldehyden in alkoholischer Lösung die schwerlöslichen Benzylidenverbindungen liefert, ist beim 4, β -Dioxy-cumarin für die Kondensation die Gegenwart starker Salzsäure nötig.

Die β -Oxy-cumarine lösen sich in Natriumnitrit-Lösung in der Kälte unter Bildung der Natriumsalze der Oximidverbindungen.

Vom Jerdansen Lacton (I.) beschreibe ich schließlich noch das Triacetylprodukt, das entsteht, wenn man das Lacton mit Essigsäureanhy-

drid allein am Rückfluß erhitzt, während bei Gegenwart von Natriumacetat, wie die Versuche von Leuchs und Sperling beweisen, nur zwei Acetylgruppen aufgenommen werden. Es ist ja bekannt, daß Kaliumacetat in alkoholischer oder wäßriger Lösung verseifend wirken kann¹⁾; bei dem Lacton verhindert demnach das Natriumacetat die Acetylierung des Enols der Seitenkette. Kocht man die Triacetylverbindung mit Wasser oder löst sie durch Schütteln mit verdünntem Alkali, so geht sie unter Abspaltung von Acetyl in das Diacetylprodukt über. Auch vom 4.β-Dioxy-cumarin habe ich die Mono- und die Diacetylverbindung beschrieben.

Es sollen noch einige β-Oxy-cumarine dargestellt werden.

Cyan-aceto-phloroglucin (Formel III).

Leitet man in eine Lösung von 1 g wasserfreiem Phloroglucin und 0.5 g Malonitril in 10 ccm trockenem Äther einen langsamen Strom Chlorwasserstoff, so färbt sie sich bald schwach rot, und nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde setzt sich am Boden des Gefäßes ein Harz ab. Man setzt das Einleiten noch 2 Stunden fort. Am nächsten Tage ist die Masse erstarrt. Man nimmt in Wasser auf und fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu; das abgeschiedene schwefelsaure Imid wird abgesaugt (1.3 g). Man erwärmt es zweimal mit je 50 ccm Wasser einige Zeit und filtriert vom Ungelösten (A). Aus den Lösungen scheidet sich das Cyanaceto-phloroglucin in gelatineartiger Form ab. Unter dem Mikroskop ist keine deutliche Krystallform zu erkennen.

Für die Analyse wurde im Toluolbad getrocknet.

0.2390 g Sbst.: 5.05 ccm $\frac{1}{4}$ -H₂SO₄ (Kjeldahl).

C₉H₇O₄N (193.06). Ber. N 7.26. Gef. N 7.38.

Das Cyan-aceto-phloroglucin schmilzt gegen 260° unter Zersetzung. Es ist ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Essigester, Benzol, Äther und Ligroin. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grünschwarze Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser violettrot wird. Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren entsteht das 4.6.β-Trioxycumarin.

Die in heißem Wasser fast unlösliche Verbindung A, die in geringerer Menge sich bildet, enthält keinen Stickstoff und stellt wahrscheinlich ein Hexaoxy-dibenzoyl-methan (IV.) dar. Sie krystallisiert aus verdünntem Alkohol in linealförmigen Tafeln. Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt sie sich bis 300° dunkel, ohne zu schmelzen. Die

¹⁾ Hans Meyer: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, S. 334.

alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grünschwarz. Im Gegensatz zum 4.6.β-Trioxycumarin gibt sie nicht durch einfaches Erwärmen mit Anisaldehyd in alkoholischer Lösung die schwerlösliche Anisalverbindung.

Das Cyan-aceto-resorcin, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, stellt man in

gleicher Weise wie die Phloroglucinverbindung dar, nur daß zur Beförderung der Kondensation noch etwas Zinkchlorid hinzugefügt wird. Nach der Sättigung mit Chlorwasserstoff scheidet sich ein Öl ab, das bald zu einem Kuchen erstarrt. Dieses Imidhydrochlorid zersetzt man durch Kochen mit Wasser; die sich beim Abkühlen abscheidenden Krystalle bilden dichte, kuglige Aggregate von Nadeln. Sie schmelzen bei 270—272° (unkorr.) unter Zersetzung, nachdem sie sich von etwa 220° an braun gefärbt haben und schließlich zusammengesintert sind. Durch gelindes Erwärmen mit 50-prozentiger Schwefelsäure wird das Nitril leicht verseift: man erhält ein Gemisch von 4.β-Dioxy-cumarin (s. unten) und Resacetophenon.

Ketimid des 4.β-Dioxy-cumarins (Formel V).

In eine Lösung von 22 g Resorcin und 17 g Cyan-essigsäure in 60 ccm reinem Äther leitet man nach Zusatz von 10 g frisch geschmolzenem und rasch gepulvertem Zinkchlorid einen ziemlich raschen Strom trockner Salzsäure. Das Zinkchlorid geht bald in Lösung, und der Äther färbt sich dunkler und schließlich blauviolett. Nach etwa 2 Stdn. beginnt sich ein Harz abzuscheiden, das beim Stehen über Nacht zum größten Teil erstarrt.

Man gießt den überstehenden Äther ab und fügt Wasser hinzu, wodurch auch das Öl in den schwerlöslichen, festen Körper umgewandelt wird. Die Ausbeute beträgt 12 g. Aus der Mutterlauge scheiden sich meist nach längerem Stehen schöne Nadeln aus, die stickstofffrei sind und das 4.β-Dioxy-cumarin (s. unten) darstellen.

Für die Analyse wurde aus etwa 80 Tln. Essigsäure (Eisessig + H₂O im Volumenverhältnis 2 : 1) umkrystallisiert.

0.1521 g Sbst.: 0.3385 g CO₂, 0.0554 g H₂O. — 0.1477 g Sbst.: 0.3295 g CO₂, 0.0552 g H₂O. — 0.1581 g Sbst.: 10.7 ccm N (über 33-proz. KOH) (16°, 764 mm). — 0.2754 g Sbst.: 6.35 ccm $\frac{1}{4}$ H₂SO₄ (Kjeldahl).

C₉H₇O₃N (177.06). Ber. C 61.00, H 3.98, N 7.91.

Gef. » 60.70, 60.84, » 4.08, 4.18, » 7.95, 8.08.

Das Ketimid schmilzt nach vorheriger Dunkelfärbung gegen 340° unter Zersetzung. In den gebräuchlichsten Lösungsmitteln gar nicht oder nur sehr schwer löslich. Am leichtesten wird es von starker Essigsäure und verdünntem Alkohol aufgenommen, während es in Eis-

essig und absolutem Alkohol sehr schwer löslich ist. Mit Eisenchlorid gibt es keine Färbung. In konzentrierter Schwefelsäure und besonders schön in verdünnten Laugen tritt blauviolette Fluoreszenz auf. Übergießt man es mit 20-prozentiger Kalilauge, so entsteht zunächst Lösung, aus der sich dann nach kurzer Zeit Krystalle absetzen, die beim Verdünnen wieder in Lösung gehen. Säuert man die alkalische Lösung an, so bleibt sie einen Augenblick klar, und dann scheiden sich die glänzenden, schweren Krystalle des unveränderten Imidoäthers wieder aus. Läßt man die alkalische Lösung einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so fallen nicht die glänzenden, derben Krystalle aus, sondern es entsteht ein sehr feinpulvriger Niederschlag, der etwa wie frisch gefälltes Bleiweiß aussieht; unter dem Mikroskop erkennt man winzige, würfelförmige Kryställchen. Der Niederschlag löst sich dann leicht beim Erwärmen mit Wasser, geht aber in der Siedehitze sofort in die glänzenden, äußerst schwerlöslichen, derben Prismen über, während die überstehende Flüssigkeit wasserklar wird. Es sind anscheinend hexagonale Säulen mit aufgesetzten Pyramiden; zuweilen machen sie den Eindruck von sechseckigen Tafeln mit ungleichen Kanten. Auch bei tagelangem Stehen findet die Umwandlung der feinkrystallinischen Form in die derben Krystalle nicht statt. Die Imidogruppe haftet ziemlich fest im Molekül; man kann das Ketimid in der zur Lösung berechneten Menge von verdünnter Lauge $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückfluß kochen, ohne daß ein erheblicher Teil abgespalten wird.

Acetylverbindungen. Diacetyl-4. β -dioxo-ketimid. Man erhitzt das Ketimid mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid 2 Stdn. am Rückflußkühler. Bei geringer Abkühlung scheiden sich aus der Lösung schöne, glänzende Nadeln ab.

Für die Analyse wurden sie aus einem Gemisch von Eisessig und Alkohol umkrystallisiert.

0.1492 g Sbst.: 0.3276 g CO₂, 0.0591 g H₂O. — 0.6615 g Sbst.: 9.9 ccm $\frac{1}{4}$ -H₂SO₄ (Kjeldahl).

C₁₃H₁₁O₅N (261.09). Ber. C 59.75, H 4.24, N 5.37.

Gef. » 59.88, » 4.43, » 5.24.

Zur Acetylbestimmung erhitzte man mit verdünnter Natronlauge 1—2 Stunden am Rückfluß, säuerte mit Phosphorsäure und titrierte die mit Wasserdampf überdestillierte Essigsäure in der Hitze.

0.4124 g Sbst.: 12.85 ccm $\frac{1}{4}$ -NaOH. Ber. für 2 CH₃CO: 12.64 ccm $\frac{1}{4}$ -NaOH.

0.5393 g Sbst.: 16.57 » » » » 2 CH₃CO: 16.23 » » »

Das Diacetyl-ketimid schmilzt bei 251° (unkorr.) zu einer klaren Flüssigkeit. In Eisessig ist es ziemlich leicht, schwerer in Aceton, ziemlich schwer in Alkohol und sehr schwer in Wasser löslich. Von Essigester und Benzol wird es nur sehr wenig, von Äther und Ligroin gar nicht aufgenommen. In

konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit schwach gelber Farbe; in dünner Schicht fluoresciert die Lösung grünlichblau.

Beim Schütteln mit überschüssigem, verdünntem Alkali geht es ziemlich rasch in Lösung; beim Ansäuern entsteht eine voluminöse Fällung, die abfiltriert und noch feucht aus Alkohol umkrystallisiert wird. Nach der Analyse enthält die Verbindung noch eine Acetylgruppe.

0.3852 g Sbst.: 7.13 ccm $\frac{1}{4}$ -NaOH. Ber. für 1 CH_2CO : 7.04 ccm $\frac{1}{4}$ -NaOH.

Das Monoacetyl-ketimid stellt kleine Prismen oder durchsichtige, linealförmige Krystalle dar. Es schmilzt gegen 295° unter Zersetzung. Mit Eisenchlorid gibt es keine Färbung. Es löst sich langsam in Soda, nicht in Natriumacetatlösung. In Essigester, Benzol, Äther und Ligroin löst es sich nicht. Es ist schwer löslich in Aceton und absolutem Alkohol; in wäßrigem Alkohol löst es sich leichter, besonders leicht, wenn es frisch gefällt ist.

4-Methoxy- β -oxy-cumarin-ketimid (Formel VII).

Man schüttelt 10 g 4- β -Dioxy-cumarin-ketimid in einer Lösung von 100 ccm 10-prozentiger Kalilauge unter Eiskühlung mit 22 g Methylsulfat gut durch; sehr bald beginnt das Methylprodukt sich als sandiges Pulver abzuscheiden (8.7 g). Aus der Mutterlauge wurde durch Ansäuern 1.6 g des unveränderten Ketimids wiedergewonnen. Bei einem andern Versuch fiel auf Zusatz von Säure ein voluminöser Niederschlag des 4-Methoxy- β -oxy-cumarins; es war demnach die Imidogruppe verseift worden.

Für die Analyse wurde aus der 40-fachen Menge Essigsäure (Eisessig: $\text{H}_2\text{O} = 3:1$) unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

0.1594 g Sbst.: 0.366. g CO_2 , 0.0702 g H_2O . — 0.3200 g Sbst.: 6.70 ccm $\frac{1}{4}$ - H_2SO_4 (Kjeldahl).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ (191.08). Ber. C 62.80, H 4.75, N 7.33.

Gef. » 62.78, » 4.93, » 7.33.

Das Methylderivat ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Essigsäure, sehr schwer oder gar nicht löslich. Es stellt schwere, glänzende Krystalle dar, die unter dem Mikroskop hexagonale Säulen mit Endpyramiden erkennen lassen. Es schmilzt gegen 300° unter Zersetzung nach vorheriger Braunfärbung. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist kaum gefärbt; in dünner Schicht zeigt sie schöne, blaue Fluorescenz.

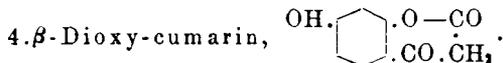
Acetylverbindung. 2 g Methylderivat werden mit 80 ccm Essigsäureanhydrid etwa 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Nimmt man weniger Anhydrid, so scheidet sich das Acetylprodukt schon in der Hitze aus, ehe alle unveränderte Substanz in Lösung gegangen ist.

0.2270 g Sbst.: 3.8 ccm $\frac{1}{4}$ - H_2SO_4 (Kjeldahl).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ (233.09). Ber. N 6.01. Gef. N 5.86.

0.3814 g Sbst.: 6.42 ccm $\frac{1}{4}$ -NaOH. Ber. für 1 CH_3CO : 6.55 ccm $\frac{1}{4}$ -NaOH.

Die Acetylverbindung schmilzt gegen 295° unter Zersetzung. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie sehr schwer oder gar nicht löslich, mit Ausnahme von Eisessig, von dem sie auch nur ziemlich schwer aufgenommen wird. Sie krystallisiert aus Eisessig in Form schmaler Prismen. Beim Kochen mit Alkali entsteht wie beim Methylkörper durch Spaltung des Moleküls Päonol.



Um die Imidogruppe durch Sauerstoff zu ersetzen, erwärmt man das Ketimid am besten mit der 10-fachen Menge 50-prozentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Es entsteht bald klare Lösung, aus der sich dann wieder Krystalle abscheiden; nach 1—2 Stdn. ist sie von einem Krystallbrei erfüllt. Zur Trennung von unverändertem Ketimid krystallisiert man aus etwa 100 Tln. Wasser um. Aus 3 g Ketimid erhält man 1.8 g reines 4- β -Dioxy-cumarin. Benutzt man eine verdünntere Säure für die Hydrolyse und erwärmt am Rückflußkühler, so entsteht in erheblicher Menge auch Resacetophenon; die beiden Körper lassen sich nur schwer von einander trennen. Auch durch Erhitzen mit verdünntem Alkali, etwa der 20-fachen Menge 10-prozentiger Kalilauge, kann man die Imidogruppe abspalten. Die Ausbeute ist aber schlechter, womit auch die ziemlich bedeutende Kohlensäure-Entwicklung beim Ansäuern übereinstimmt.

Die aus heißem Wasser erhaltenen seidenglänzenden, langen Nadeln enthalten 2 Mol. Krystallwasser:

0.3418 g Subst. verloren im Toluolbad 0.0589 g.

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (212). Ber. H_2O 17.00. Gef. H_2O 17.30.*

Für die Analyse wurde im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1348 g Subst.: 0.3000 g CO_2 , 0.0434 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$ (178.05). Ber. C 60.66, H 3.40.

Gef. > 60.70, > 3.60.

Das 4- β -Dioxy-cumarin schmilzt bei 265° (unkorr.) unter Zersetzung, nachdem es sich vorher etwas braun gefärbt hat. Es ist leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aceton, sehr schwer in Essigester, so gut wie unlöslich in Chloroform, Äther, Benzol und Ligroin. Mit Eisenchlorid gibt es nur eine schwach braune Färbung.

Das 4- β -Dioxy-cumarin liefert nicht mit Aldehyden durch einfaches Erhitzen in alkoholischer Lösung schwerlösliche Benzalverbindungen. Fügt man aber zu einer alkoholischen Lösung von Cumarin und Anisaldehyd starke Salzsäure hinzu, so beginnen nach einigen Stunden sich kleine, derbe, schwachgelbliche Kryställchen abzuscheiden, die bei längerem Stehen und nach Hinzufügen von mehr Salzsäure sich vermehren. Sie sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln äußerst

schwer oder gar nicht löslich. Beim Erhitzen im Capillarrohr zersetzen sie sich nach vorheriger Braunfärbung bei etwa 280°. Wahrscheinlich stellen sie die Anisalverbindung dar.

Verreibt man das Dioxy-cumarin mit Natriumnitrit-Lösung, so geht ein Teil in das hellblaue Natriumsalz der Oximidoverbindung über, die in kaltem Wasser gar nicht so leicht löslich ist. Die olivgrüne Lösung wird beim Ansäuern gelb, und die Oximidoverbindung scheidet sich in Form winziger, glitzernder Kryställchen ab.

Acetylverbindungen. Diacetyl-4.β-dioxy-cumarin. Man erhitzt das wasserfreie 4.β-Dioxy-cumarin 2 Stdn. lang mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückfluß und fällt die Acetylverbindung mit Wasser aus. Das bald erstarrende Öl krystallisiert aus absolutem Alkohol. Für die Analyse wurde bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.1536 g Sbst.: 0.3349 g CO₂, 0.0544 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₆ (262.08). Ber. C 59.52, H 3.85.
Gef. » 59.47, » 3.96.

0.2580 g Sbst.: 4.13 ccm $\frac{1}{4}$ -NaOH. Ber. für 2 CH₃CO: 3.94 ccm $\frac{1}{4}$ -NaOH.
0.2491 g Sbst.: 4.0 » » » » » 2 CH₃CO: 3.8 » » »

Es ist leicht löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Aceton und Essigester in der Kälte und in warmem Benzol, ziemlich schwer in Äther und Ligroin. Von heißem Wasser wird es nur ziemlich schwer aufgenommen; beim Erhitzen spaltet sich eine Acetylgruppe ab. Beim Schütteln mit verdünntem Alkali in der Kälte geht es nur langsam in Lösung; beim Ansäuern erhält man das freie 4.β-Dioxy-cumarin.

Die Diacetylverbindung ist bei der Wasserdampf-Destillation in Lösung gegangen, und beim Abkühlen krystallisiert das Monoacetyl-4.β-dioxy-cumarin.

0.2130 g Sbst.: 4.08 ccm $\frac{1}{4}$ -NaOH. Ber. für 1 CH₃CO: 3.88 ccm $\frac{1}{4}$ -NaOH.

Es schmilzt nach vorheriger Sinterung bei 223° (unkorr.) zu einer etwas dunklen Flüssigkeit. Es ist mäßig leicht löslich in heißem Wasser und krystallisiert daraus in durchsichtigen, langen, bandförmigen Krystallen. Es wird leicht von Soda- und Natriumacetatlösung aufgenommen; es muß demnach die β-Oxygruppe frei sein. Es löst sich schwer in Essigester und Benzol, leicht in Alkohol und Aceton. Mit Eisenchlorid färbt sich die verdünnte Lösung kaum; erst in stärkerer Konzentration tritt Braunfärbung auf.

4.β-Dimethoxy-cumarin (Formel IX).

Eine Lösung von 2 g 4.β-Dioxy-cumarin in 26 ccm 10-prozentiger Kalilauge wird mit 6 g Methylsulfat zuerst unter Eiskühlung, dann bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nachdem man die Mischung noch einige Stunden sich selbst überlassen hat, saugt man den abgeschiedenen Krystallbrei von der neutral gewordenen Mutterlange ab. Er besteht neben der Dimethoxyverbindung zum größten Teil aus dem

Monomethylprodukt. Man trennt sie durch Verreiben mit verdünnter Natronlauge.

Das Dimethoxy-cumarin wurde für die Analyse aus der 40-fachen Menge 80-proz. Alkohol umkrystallisiert und bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.1513 g Sbst.: 0.3532 g CO₂, 0.0677 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₄ (206.08). Ber. C 64.05, H 4.89.

Gef. » 63.67, » 5.01.

Es ist leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, in Aceton, Essigester und Chloroform schon in der Kälte, schwer in Äther und sehr schwer in Ligroin. Es krystallisiert in feinen, langen Nadeln vom Schmp. 156° (unkorr.). Mit verdünntem Alkali erhitzt, geht es langsam in das

4-Methoxy-β-oxy-cumarin (Formel VIII)

über. Es entsteht in größerer Menge bei der Methylierung des Dioxy-cumarins und fällt beim Ansäuern der alkalischen Lösung als voluminöser Niederschlag aus.

Es wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bei 100° im Vakuum getrocknet.

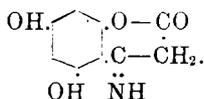
0.1502 g Sbst.: 0.3446 g CO₂, 0.0584g H₂O.

C₁₀H₈O₄ (192.06). Ber. C 62.48, H 4.20.

Gef. • 62.57, » 4.35.

Das Monomethyl-dioxy-cumarin bildet lange, biegsame Nadeln. Es löst sich in Soda- und viel Bicarbonatlösung. Es schmilzt nach schwacher Sinterung bei 256° (unkorr.) unter Zersetzung. Es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Essigester, ziemlich schwer in heißem Wasser. Von Chloroform wird es nur sehr schwer, kaum von Äther, Benzol und Ligroin aufgenommen. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich fast farblos auf; beim Verdünnen mit Wasser fällt nach vorübergehender Orangegebfärbung ein gelber Niederschlag, der beim Stehen allmählich wieder farblos wird.

4.6.β-Trioxo-cumarin-ketimid,



In eine Lösung von 6 g wasserfreiem Phloroglucin und 6 g Cyanessigsäure in 30 ccm trockenem Äther leitet man während 4 Stunden trockne Salzsäure ein. Die Lösung färbt sich bald schwach rot, und nach 1—2 Stunden beginnt die Abscheidung von Krystallen. Man krystallisiert aus 600 ccm 50-proz. Alkohol um. Die Ausbeute beträgt 4—5 g.

0.1424 g Sbst.: 0.2941 g CO₂, 0.0470 g H₂O. — 0.4704 g Sbst.: 9.6 ccm $\frac{1}{4}$ -H₂SO₄ (Kjeldahl).

C₉H₇O₄N (193.06). Ber. C 55.94, H 3.65, N 7.25.
Gef. » 56.33, » 3.69, » 7.15.

Das Ketimid schmilzt erst oberhalb 300° unter Zersetzung. Es krystallisiert in schmalen, oft schräg abgeschnittenen Prismen, die dann oft wie Nadeln aussehen. Es löst sich schwer in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig, leichter, wenn man etwas Wasser hinzufügt. Von Essigester wird es nur wenig, von Benzol, Äther und Ligroin gar nicht aufgenommen. In heißem Wasser ist es schwer löslich; doch es besteht auch eine Modifikation, die in Wasser viel leichter löslich ist; sie entsteht besonders, wenn man statt der Cyaneisssäure ihren Ester verwendet, und ist in dem nicht erstarrenden Öl enthalten. Sie geben beide dasselbe Acetylprodukt, sind demnach chemisch nicht verschieden. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

Acetylverbindungen. Beim Erhitzen mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid geht das Ketimid im Laufe von 15—20 Minuten in Lösung. Nach zwei Stunden kühlt man ab, saugt die sich alsbald abscheidenden Krystalle ab und wäscht mit Alkohol aus. Man krystallisiert aus etwa 20 Tln. Eisessig um; das Acetylprodukt bildet lange, sehr dünne Nadeln.

0.1590 g Sbst.: 0.3263 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.1530 g Sbst.: 5.8 ccm N (17°, 766 mm, über 33-proz. KOH).

C₁₅H₁₃O₇N (319.11). Ber. C 56.41, H 4.10, N 4.39.
Gef. » 55.97, » 4.21, » 4.44.

Acetylbestimmung. 0.3058 g Sbst.: 11.28 ccm $\frac{1}{4}$ -NaOH. Ber für 3 CH₂CO: 11.5 cc $\frac{1}{4}$ -NaOH.

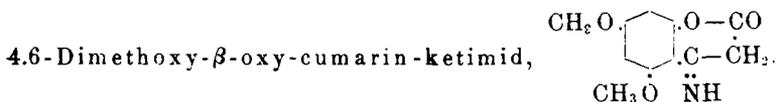
Das Triacetyl-ketimid schmilzt bei 197° (unkorr.) zu einer farblosen, Flüssigkeit. Es ist mäßig leicht löslich in heißem Aceton, ziemlich schwer in Alkohol und Essigester, schwer in Benzol, sehr schwer in Wasser, fast gar nicht in Äther und Ligroin. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit rein gelber Farbe, die aber beim Stehen bald verblaßt. Beim Schütteln mit verdünntem Alkali geht es allmählich mit gelber Farbe in Lösung; an den Wandungen des Gefäßes tritt schwach blaue Fluorescenz auf, Auch von Sodalösung wird es langsam aufgenommen. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt ein voluminöser Niederschlag aus, der aus verdünntem Alkohol in glänzenden, langen Nadeln krystallisiert.

Es ist die Diacetylverbindung entstanden.

0.2017 g Sbst.: 5.26 ccm $\frac{1}{4}$ -NaOH. Ber. für 2 CH₂CO: 5.81 ccm $\frac{1}{4}$ -NaOH.

Sie färbt sich beim Erhitzen im Capillarrohr von 260° ab allmählich braun und schmilzt unter starker Zersetzung gegen 300°. Die trockne Substanz löst sich ziemlich schwer in absolutem Alkohol, leichter in verdünntem; leicht geht das frisch gefällte, feuchte Produkt beim Erwärmen mit Alkohol in Lösung. Die Diacetylverbindung färbt sich mit Eisenchlorid bräunlich.

In Wasser ist sie fast unlöslich; von Essigester, Benzol, Äther und Ligroin wird sie nicht aufgenommen.



Schüttelt man eine Lösung von 2 g 4.6. β -Trioxy-cumarin-ketimid in 23 ccm 10-proz. Kalilauge mit 5.2 g Methylsulfat gut durch, so scheidet sich allmählich ein alkaliunlösliches, feines Pulver aus (4.1 g). Man krystallisiert es aus einem Gemisch von 20 Tln. Alkohol und 10 Tln. Eisessig um: derbe Krystalle, die oft die Form von Doppelpyramiden zeigen.

0.1391 g Sbst.: 0.3036 g CO₂, 0.0632 g H₂O.

C₁₁H₁₁O₄N (221.09). Ber. C 59.70, H 5.01.

Gef. » 59.66, » 5.08.

Die Dimethoxy-Verbindung schmilzt nach schwacher Sinterung bei 260° (unkorr.). Mit Ausnahme von Eisessig, von dem sie ziemlich leicht aufgenommen wird, ist sie in den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum oder nicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure geht sie mit schwach gelblicher Farbe in Lösung; durch Verdünnen mit Wasser wird die Lösung zuerst orangegeb, schließlich rein gelb.

Die Acetylverbindung stellt feine Nadeln dar; sie schmilzt nach vorheriger Sinterung bei 213° (unkorr.).

4.6. β -Trioxy-cumarin (Formel II).

Durch Erhitzen des Lactons von Jerdan mittels Eisessig-Bromwasserstoffs hatten Leuchs und Sperling das Trioxy-cumarin erhalten. Zu gleicher Zeit war ich unter Anwendung von Jodwasserstoff zu dieser Verbindung gelangt; dies hat den Vorteil, daß man sie dann durch Verdünnen mit Wasser direkt abscheiden kann.

Am besten stellt man es nun durch Hydrolyse des Ketimids des 4.6. β -Trioxy-cumarins dar. Dazu erhitzt man das Ketimid mit etwa der 30-fachen Menge verdünnter Salzsäure (1 : 2) 1 Stunde am Rückfluß. Beim Abkühlen scheidet sich aus der klaren Lösung eine reichliche Menge Krystalle aus. Zur Reinigung kocht man die getrocknete Masse wiederholt mit Essigester aus; es bleibt schließlich nur wenig ungelöst. Nach dem Eindampfen der Essigesterlösungen löst man aus heißem Wasser um.

Das Trioxy-cumarin zeigt dieselben Eigenschaften wie die aus dem Lacton von Jerdan gewonnene Verbindung. Da ich nun die von Leuchs und Sperling beobachteten Schmelzpunkterscheinungen nicht gefunden hatte, stellte ich es auch nach ihrem Verfahren her.

olivgrün. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotorange gefärbt; mit Alkali färbt sie sich vorübergehend orangerot. Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform, so gut wie unlöslich in Benzol, Äther, Ligroin und Wasser.

Triacetylverbindung des Lactons von Jerdan (Formel I).

Man erhitzt 1 g Lacton mit 10 ccm Essigsäureanhydrid 1—2 Stunden am Rückfluß. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich ein Öl ab, das bald harzartig und allmählich fest wird. Man krystallisiert aus 25 ccm absolutem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um (0.65 g).

Acetylbestimmung. 0.3150 g Sbst.: 9.4 ccm $\frac{1}{4}$ -NaOH. Ber. für $3\text{CH}_3\text{CO}$: 9.64 ccm $\frac{1}{4}$ -NaOH.

Die Triacetylverbindung schmilzt nach vorheriger Sinterung bei 146—147° (unkorr.) zu einer klaren Flüssigkeit. Sie bildet glasharte, derbe, hexagonale Prismen. Sie ist leicht löslich in heißem Benzol, Essigester, Aceton, Alkohol, in Chloroform schon in der Kälte; in Äther und Ligroin ist sie fast unlöslich.

Beim Verreiben mit verdünntem Alkali geht sie allmählich unter Abspaltung einer Acetylgruppe in Lösung; beim Ansäuern fällt die Diacetylverbindung aus, welche bei 196—197° nach vorheriger Sinterung schmilzt, wie auch Leuchs und Sperling gefunden haben. Auch durch Kochen mit Wasser wird die Acetylgruppe der Seitenkette abgespalten.

Oximidoverbindung des Lactons.

Verreibt man 0.5 g Lacton mit 0.15 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser, so geht fast alles mit tiefdunkelgrüner Farbe in Lösung. Man filtriert vom Ungelösten und säuert an; der schleimige Niederschlag wird abgesaugt, in absolutem Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur Krystallisation versetzt. Aus verdünntem Alkohol erhält man langgestreckte Tafeln.

0.3494 g Sbst.: 4.6 ccm $\frac{1}{4}$ - H_2SO_4 (Kjeldahl).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_8\text{N}$ (295.08). Ber. N 4.61. Gef. N 4.75.

Die Oximidoverbindung schmilzt bei 157° (unkorr.) unter Gasentbindung. Sie ist schwach grünlichgrau gefärbt. In Sodalösung ist sie mit grüngelber Farbe löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid bordeauxrot. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aceton in der Kälte, in heißem Essigester, etwas schwerer in Chloroform, ziemlich schwer in Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin.