

anilin und orangerot in Kresol-methyläther löst, sind die Lösungen von Durochinon in diesen Reagenzien nur blutrot resp. grünstichig gelb gefärbt. Im Gegensatz nun dazu besitzt die Schwefelsäure-Lösung des Dichlor-chinons nur eine grünstichig gelbe, die Schwefelsäure-Lösung des Durochinons aber eine tief blutrote Farbe. Dasjenige Chinonderivat also, das die tiefsten Chinhydron-Farben gibt, zeigt relativ geringe Halochromie-Erscheinungen und umgekehrt.

Wir kommen so zu dem Resultat, daß sich die Carbonyle der typischen Chinhydronbildner und die Carbonyle der typischen Erzeuger halochromer Verbindungen in ihrer chemischen Natur wesentlich von einander unterscheiden. Auf die Ursache dieses Unterschieds einzugehen, wäre noch verfrüht.

Rostock, Chem. Institut der Universität, im August 1918.

173. Adolf Sonn: Über β -Phenyl-cumarine. (II)

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

(Eingegangen am 7. Oktober 1918.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ zeigte ich, daß sich Aryl-acetonitrile auch mit Phloroglucin²⁾ durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Eisessiglösung der Komponenten glatt zu β -Phenyl-cumarinen kondensieren lassen. Ich bringe hier dafür noch zwei Beispiele.

Der nach der Methode von Hoesch³⁾ dargestellte Chloraceto-resorcin dimethyläther (I.) wurde durch Erwärmen mit Cyankalium in wäßrigalkoholischer Lösung in Cyanaceto-resorcin-dimethyläther (II) übergeführt. Die Kondensation dieses Nitrils mit Phloroglucin ergab dann das 2'.4'-Dimethoxy-5.7-dioxy- β -phenyl-cumarin (III). Aus Cyanaceto-veratrol und Phloroglucin hatten Bargellini und Forli-Forti nur ein unreines gelbrötliches Produkt erhalten können. An Stelle von Cyanaceto-veratrol kondensierte ich das noch nicht bekannte Cyanaceto-brenzcatechin mit Phloroglucin zu 3'.4'.5.7-Tetraoxy- β -phenyl-cumarin (IV.).

Chloraceto-resorcin-dimethyläther (I.).

In eine Lösung von 15 g Resorcin dimethyläther und 10 g Chlor-acetonitril in 70 ccm wasserfreiem Äther leitet man nach Zusatz von 10 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid getrockneten Chlor-

¹⁾ B. 51, 821 [1918].

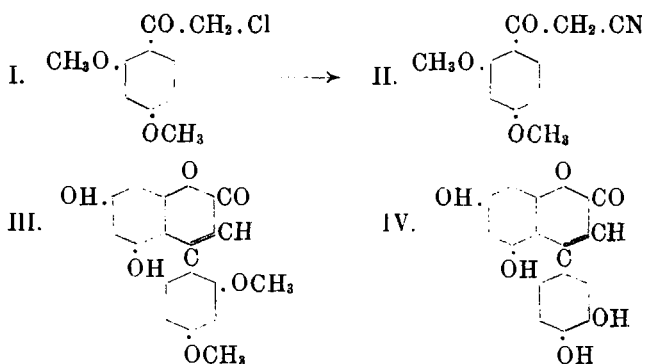
²⁾ Vergl. dagegen G. Bargellini und Forli-Forti, C. 1911, II 1441

³⁾ B. 48, 1122 [1915].

wasserstoff ein. Aus der gesättigten Lösung scheidet sich ein Öl ab, das bald erstarrt. Da der abgegossene Äther noch ziemlich viel Resorcin-dimethyläther enthält, wiederholt man die Kondensation noch ein- oder zweimal nach Zugabe von 5 bzw. 3 g Nitril. Zur Zerlegung des entstandenen Ketimids erwärmt man mit Wasser; es entsteht ein klares Öl, von dem nur ein geringer Teil sich in Wasser löst. Die beim Abkühlen und Reiben erhaltenen Krystalle werden abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 16.2 g.

0.1759 g Sbst.: 0.1181 g AgCl.

$C_{10}H_{11}O_3Cl$ (214.6). Ber. Cl 16.52. Gef. Cl 16.61.



Der Chloraceto-resorcin-dimethyläther ist sehr leicht löslich in heißem Essigester und Benzol, ziemlich schwer in Äther und Ligroin. Von heißem Aceton wird die Verbindung leicht aufgenommen, ein wenig schwerer von Alkohol; sie scheidet sich daraus beim Abkühlen in Form von langgestreckten, plattenförmigen Krystallen aus. Der Äther sintert von 112° an und schmilzt bei $114-115^{\circ}$ (unkorr.). Vor kurzem haben J. Tambor und Edmund M. du Bois¹⁾ die Verbindung aus Resorcin-dimethyläther, Chlor-acetylchlorid und Aluminiumchlorid gewonnen; sie finden den etwas höheren Schmelzpunkt von 119° . In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit schwach gelblicher Farbe.

Cyanaceto-resorcin-dimethyläther (II).

Man löst 6.5 g Chloraceto-resorcin-dimethyläther in 30 ccm Alkohol und 10 g Kaliumcyanid in 30 ccm Wasser und erwärmt das Gemisch im Wasserbad allmählich auf 80° . Nach dem Abkühlen wird die schwach braun gefärbte Lösung mit Wasser verdünnt, ev. filtriert

¹⁾ B. 51, 750 [1018].

und angesäuert. Die abgeschiedene Krystallmasse (6 g) krystallisiert man aus der 15—20-fachen Menge Alkohol um.

0.1956 g Subst.: 11.7 ccm N (15°, 759 mm; über 35-proz. KOH).

$C_{11}H_{11}O_3N$ (205.16). Ber. N 6.83. Gef. N 7.01.

Die Cyanaceto-Verbindung schmilzt bei 152—153° (unkorr.). Sie krystallisiert in Prismen oder langgestreckten Tafeln. Sie löst sich leicht in Aceton, auch in der Kälte; auf Zusatz von Wasser fällt sie in feinen Nadeln wieder aus. Das Nitril ist leicht löslich in warmem Essigester, ziemlich leicht in heißem Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin. Von heißem Wasser, das es nur schwer benetzt, wird es mäßig leicht aufgenommen; beim Abkühlen scheidet es sich in dünnen Prismen wieder aus.

2.4'-Dimethoxy-5.7-dioxy- β -phenyl-cumarin (III).

3 g Cyanaceto-resorcin-dimethyläther, 2 g wasserfreies Phloroglucin und 3 g frisch geschmolzenes Zinkchlorid löst man in 30 ccm Eisessig unter Erwärmen und sättigt die Lösung hierauf mit Chlorwasserstoff. Nach Stehen über Nacht verdünnt man mit Wasser und erhitzt etwa $\frac{1}{4}$ Stunde zum Sieden. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird über die Acetylverbindung gereinigt. Aus Eisessig erhält man derbe, anscheinend hexagonale Prismen.

0.1665 g Subst. (bei 100° im Vakuum über P_2O_5 getr.): 0.3968 g CO_2 , 0.0692 g H_2O .

$C_{17}H_{14}O_6$ (314.2). Ber. C 64.95, H 4.49.

Gef. C 65.02, H 4.65.

Die Verbindung schmilzt bei 232° (unkorr.) unter Gasentwicklung, und gleich darauf trübt sich die anfänglich klare Schmelze. Sie ist ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, etwas schwerer in Essigester. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid bräunlich gelb. Von Äther, Benzol und Ligroin wird die Verbindung so gut wie garnicht aufgenommen.

Cyanaceto-brenzcatechin, $(OH)_2C_6H_2 \cdot \overset{3.4}{CO} \cdot \overset{1}{CH_2} \cdot CN$.

Eine alkoholische Lösung von 17.5 g Chloraceto-resorcin (Rohprodukt) gibt man zu einer Lösung von 25 g Kaliumcyanid in 75 ccm Wasser und erwärmt im Wasserbad allmählich bis auf 80°. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt und angesäuert. Beim längeren Stehen scheidet sich die größere Menge des Nitrils als dunkle Krystallmasse ab. Sie wird aus der 30-fachen Menge Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert: es sind noch etwas braun gefärbte, glänzende, derbe, flächenreiche Krystalle, die vielfach miteinander verwachsen sind. Farblos kann man sie durch Umkrystalli-

sieren aus Essigester, in dem sie ziemlich schwer löslich sind, unter Benutzung von Tierkohle erhalten.

0.4372 g Sbst.: 10.1 ccm $\frac{1}{4}$ -H₂SO₄ (Kjeldahl).

C₉H₇O₃N (177.11). Ber. N 7.91. Gef. N 8.09.

Das Nitril schmilzt bei 222° (unkorr.) nach vorheriger Sinterung unter Zersetzung. In heißem Alkohol und Aceton ist es nur mäßig leicht löslich und in Äther, Benzol und Ligroin so gut wie unlöslich. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schöne, grüne Färbung.

3'.4'.5'.7-Tetraoxy- β -phenyl-cumarin (IV.).

Eine Lösung von 1.6 g wasserfreiem Phloroglucin, 2.2 g Cyanaceto-brenzcatechin und 5 g Zinkchlorid in 50 ccm warmem Eisessig sättigt man mit Chlorwasserstoff. Am nächsten Tag wird mit Wasser verdünnt, etwa $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt und dann auf dem Wasserbad zum Sirup eingedampft. Die beim Abkühlen und Reiben entstandenen, dunkelgefärbten Krystalle werden mit Wasser verrieben, dann abgesaugt und getrocknet. Zur Reinigung werden sie durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat in die Acetylverbindung übergeführt. Die Abspaltung der Acetylgruppen bewirkt man schließlich durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Schwefelsäure. Die alkoholisch-wäßrige Lösung wird schließlich im Vakuum bis zur Krystallisation eingedampft, und die Krystalle löst man aus der 40-fachen Menge Wasser unter Zusatz von Tierkohle um.

Die glänzenden, vielfach zerklüfteten, tafelförmigen Krystalle enthalten 2 Mol. Krystallwasser.

0.1463 g Sbst. (bei 100° im Vakuum über P₂O₅ getr.): 0.3383 g CO₂, 0.0496 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₆ (286.16). Ber. C 62.95, H 3.52.

Gef. \rightarrow 63.08, \rightarrow 3.87.

Das Tetraoxy- β -phenyl-cumarin schmilzt gegen 270° (unkorr.) unter Zersetzung. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Äther auch in der Kälte, sehr schwer dagegen in Benzol und Ligroin. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün.