

## (1-Antbrachinonyl-imino)-(ms-dihydro-dianthrachinon-2.1-acridin) (IX).

0.5 g des vorher beschriebenen Aldehydes wurden mit 0.4 g 1-Amino-anthrachinon, 4 ccm Nitro-benzol und einigen Krystallen Quecksilbersulfat  $\frac{1}{2}$  Stde. am Steigrohr gekocht. Die Aufarbeitung geschah wie bei Verbindung VI, Da die Beilstein-Probe Chlor anzeigte, herrührend aus dem Aldehyd, wurde versucht, dieses zu entfernen, indem mehrmals mit schwach ammoniakalischem Wasser erwärmt wurde. Schließlich wurde nochmals aus Nitro-benzol umkrystallisiert und bei  $120^{\circ}$  zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Verbindung ist von violetter Farbe.

0.1230 g Sbst.: 0.3535 g  $\text{CO}_2$ , 0.0352 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1501 g Sbst.: 5.4 ccm N ( $15^{\circ}$ , 750 mm).

$\text{C}_{43}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$  (660.40). Ber. C 78.16, H 3.05, N 4.24.  
Gef. » 78.36, » 3.20, » 4.20.

## Sulfat des Schwefelsäure-esters des Anthrachinonyl-2.1-(ms-dihydro-acridol)-anthrachinons (X).

1.25 g Aldehyd wurden wie bei der Darstellung des Schwefelsäure-esters des (5-Chlor-antbrachinonyl)-2.1-(ms-dihydro-acridols) behandelt. Die erhaltene Verbindung ist von violetter Farbe.

20.66 mg Sbst.: 45.150 mg  $\text{CO}_2$ , 5.030 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 34.545 mg Sbst.: 0.7 ccm N ( $16^{\circ}$ , 720 mm), — 30.855 mg Sbst.: 19.119 mg  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{58}\text{H}_{33}\text{O}_{20}\text{S}_3\text{N}_2$  (1172.74). Ber. C 59.37, H 2.84, N 2.38, S 8.40.  
Gef. » 59.60, » 2.72, » 2.18, » 8.49.

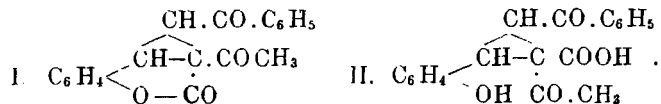
## 182. Oskar Widman:

## Über eine neue Gruppe von Cyclo-propan-Derivaten.

## IV.: Derivate der 3-Acidyl-3.4-phenacyliden-cumarine.

(Eingegangen am 10. Juli 1919.)

Das in der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> beschriebene 3-Acetyl-3.4-phenacyliden-cumarin (I.) reagiert leicht mit verschiedenen Reagenzien mehrmals in sehr interessanter Weise.



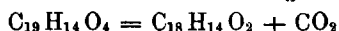
Von Keton-Reagenzien wird es leicht angegriffen. Als faßbare Produkte habe ich nur Monoderivate erhalten. Welche von den

<sup>1)</sup> B. 51, 533 [1918].

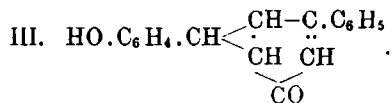
zwei Ketogruppen an der Reaktion teilnimmt, muß bis auf weiteres dahingestellt werden. Das Oxim gibt zwar mit Jod und Alkali Jodoform-Reaktion, woraus man geneigt sein könnte zu schließen, daß die Acetylgruppe intakt geblieben sei. Ein solcher Schluß wäre jedoch voreilig, weil ich gefunden habe, daß auch das Acetophenon-oxim starke Jodoform-Reaktion gibt. Das Semicarbazid-Chlorhydrat erzeugt in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung ein Semicarbazon, das ein Mol. von den respektiven Alkoholen enthält. Der Alkohol entweicht auch nicht spurenweise im Vakuum-Exsiccator, nach mehrstündigem Erhitzen auf 120° aber vollständig. Es ist deshalb fraglich, ob nicht hier Ester vorliegen. Wird die Reaktion in Eisessiglösung ausgeführt, so entsteht unter Zerfall des Moleküls das Salicyliden-semicarbazon, das beim Erhitzen leicht in Salicyliden-azid übergeht. Beim Erwärmen mit Hydrazin-Chlorhydrat in alkoholischer Lösung entsteht direkt Salicyliden-azid.

Löst man das Acetyl-phenacyliden-cumarin in einer kalten äquimolekularen Natriumalkohollösung auf, so wird der Lactonring gesprengt, und beim Ansäuern erhält man eine Oxyssäure, die beim Erhitzen unter starker Gasentwicklung schmilzt und sich nicht in das Cumarin zurückführen läßt. Sie ist demnach als eine  $\alpha$ -Acetyl- $\alpha,\beta$ -phenacyliden-cumarsäure (II.) aufzufassen.

In kochender Natronlauge löst sich sowohl diese Säure als das Acetyl phenacyliden-cumarin mit blutroter Farbe unter Bildung eines roten, krystallisierenden Salzes. Die entsprechende freie Verbindung ist gelb. Sie ist aus dem Cumarin nach folgender Gleichung:



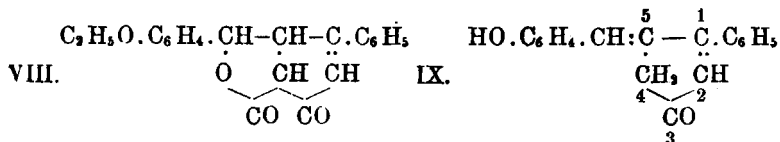
gebildet. Der Körper kann gleichzeitig acetyliert und oximiert sein, enthält also sowohl eine Hydroxyl- als eine Keto-Gruppe. Die Substanz ist demnach — wenn man bis auf weiteres annimmt, daß der Dreiring intakt geblieben ist, auf welche Frage ich noch zurückkomme — in folgender Weise zu formulieren (III.):



Der Reaktionsverlauf ist der folgende: Der Cumarinring wird gesprengt, die Carboxylgruppe verschwindet unter  $CO_2$ -Abspaltung, und außerdem schließt sich die Methylgruppe des Acetyls mit der Ketogruppe des Benzoyls unter Wasseraustritt zusammen. Hiermit steht in Einklang, daß die Verbindung im Gegensatz zu der Muttersubstanz bei Behandlung mit Jod und Alkalilauge kein Jodoform gibt (keine Acetylgruppe als solche!) und, wie auch ihr Acetylderivat, Kaliumpermanganatlösung in Acetonlösung reduziert.



(vergl. die Salicylsäure) und die Anhydridbildung, wobei ein Lacton (VIII.) entsteht, und dürfte im übrigen die einzig mögliche sein.



Um auf die Formel III zurückzukommen, so dürfte die kochende Natronlauge auch in diesem Falle eine Sprengung des Cyclo-propan-Rings bewirkt haben, doch hier ohne bleibende Wasseraddition. In Übereinstimmung damit reduziert die fragliche Verbindung sofort Kaliumpermanganat unter Bildung von Salicylaldehyd. Mit einem gewissen Vorbehalt — namentlich betreffs der Stelle der Salicylidengruppe — gebe ich der Formel IX den Vorzug.

Das 3-Propionyl-3.4-phenacyliden-cumarin<sup>1)</sup> verhält sich gegenüber kochender Natronlauge wie das Acetylderivat: Ein 5-Salicyliden-3-keto-2-methyl-1-phenyl-cyclo-penten (analog Formel IX) wird gebildet. Wegen der schwierigen Materialbeschaffung habe ich von anderen, der Propionylreihe angehörenden Derivaten nur die Verbindung von dem Typus VII dargestellt.

Das 3-Benzoyl-3.4-phenacyliden-cumarin verhält sich, wie zu erwarten war, nicht wie die Acetyl- und Propionylverbindungen. In kochender Natronlauge löst es sich nur mit großer Schwierigkeit, und die Lösung riecht nach Salicylaldehyd. Beim Ansäuern konnte keine krystallisierende Verbindung isoliert werden. Überhaupt habe ich aus der Benzoylverbindung kein Derivat in krystallisierter Form erhalten können.

### Versuche.

Oxim des 3-Acetyl-3.4-phenacyliden-cumarins,  
C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>:N.OH.

1 g des Ausgangsmaterials wurde mit Alkohol erwärmt und mit 0.46 g (2 Mol.) in Wasser gelösten Hydroxylamin-Chlorhydrats versetzt. Nach kurzem Kochen löste sich alles, und nach einer Nacht hatten sich Krystalle (0.65 g) abgesetzt. In Alkohol schwer lösliche, schöne, vierseitige Prismen oder langgestreckte Tafeln. Schmilzt unter Schwärzung und Gasentwicklung bei etwa 230°. Riecht beim Behandeln mit Jod und Natronlauge stark nach Jodoform.

<sup>1)</sup> B. 51, 536 [1918].

3.613 mg Sbst. (nach Pregl): 9.41 mg CO<sub>2</sub>, 1.48 mg H<sub>2</sub>O. — 3.967 mg Sbst.: 10.36 mg CO<sub>2</sub>, 1.69 mg H<sub>2</sub>O. — 3.921 mg Sbst.: 0.151 ccm N (17.8°, 742 mm).

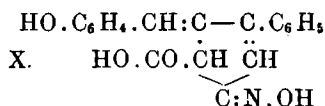
C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub> (321.12). Ber. C 71.00, H 4.71, N 4.36.  
Gef. » 71.03, 71.22, » 4.58, 4.78, » 4.41.

Das Oxim wird von kalter verdünnter Natronlauge nur sehr langsam unter Gelbfärbung aufgenommen. Beim Kochen mit 8- bis 10-proz. Natronlauge wird es mit gelbroter Farbe gelöst. Säuert man die Lösung an, so entsteht eine gelbe Fällung, die in Methylalkohol äußerst leicht löslich ist und daraus oder aus Eisessig nach Verdünnen mit ein wenig Wasser und Erwärmung in kleinen, gelben, länglichen Tafeln oder Prismen krystallisiert. Schmilzt unter Rotfärbung und starker Gasentwicklung bei 184°. Unlöslich in Benzol. Isomer mit dem Oxim.

4.682 mg Sbst.: 12.13 mg CO<sub>2</sub>, 2.05 mg H<sub>2</sub>O. — 3.418 mg Sbst.: 8.85 mg CO<sub>2</sub>, 1.57 mg H<sub>2</sub>O. — 4.322 mg Sbst.: 0.171 ccm N (16.1°, 759 mm). — 5.21 mg Sbst.: 2.04 ccm N (15°, 764 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub> (321.12). Ber. C 71.00, H 4.71, N 4.36.  
Gef. » 70.66, 70.63, » 4.90, 5.14, » 4.67, 4.66.

Die Verbindung ist wahrscheinlich nach der Formel:



(vergl. VII und IX) zusammengesetzt.

Einwirkung des Semicarbazid-Chlorhydrats auf 3-Acetyl-3.4-phenacyliden-cumarin.

a) In äthylalkoholischer Lösung:

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> : N.NH.CO.NH<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH.

Das in ähnlicher Weise wie das Oxim dargestellte Semicarbazon scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in vierseitigen, etwas schiefen Tafeln ab. Krystallisiert aus Eisessig nach Zusatz von ein wenig Wasser in langen Nadeln, die aber nach einiger Zeit in kleine, klare, rhomboeder-ähnliche Krystalle übergehen. Beim Erhitzen schwillt die Substanz unter schwacher Gasentwicklung bei etwa 160° auf, erstarrt wieder und schmilzt dann unter starker Gasentwicklung und Braunfärbung bei etwa 203°.

4.860 mg Sbst. (nach Pregl): 11.57 mg CO<sub>2</sub>, 2.48 mg H<sub>2</sub>O. — 5.445 mg Sbst.: 0.487 ccm N (17.5°, 755 mm). — 3.495 mg Sbst.: 0.302 ccm N (16.5°, 755 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (409.21). Ber. C 64.55, H 5.62, N 10.27.  
Gef. » 64.90, » 5.71, » 10.44, 10.12.

Semicarbazon:  $C_{19}H_{14}O_2:N.NH.CO.NH_2$ . 0.1900 g im Vakuum-Exsiccator getrockneter Substanz verloren bei etwa 5-stündigem Trocknen bei  $115^\circ$  bis zu konstantem Gewicht 0.021 g ( $C_9H_6O$ : gef. 11.05, ber. 11.26%). Der schwach gelbe Rückstand, der unter Gasentwicklung bei  $204^\circ$  schmolz, wurde analysiert.

3.412 mg Subst.: 8.305 mg  $CO_2$ , 1.41 mg  $H_2O$ .

$C_{20}H_{17}N_3O_4$  (368.14). Ber. C 66.09, H 4.71.

Gef. • 66.38, • 4.63.

b) In methylalkoholischer Lösung:

$C_{19}H_{14}O_2:N.NH.CO.NH_2 + CH_3.OH$ .

Auf die eben beschriebene Weise nur mit Methyl- statt Äthylalkohol als Lösungsmittel dargestellt, krystallisiert die Verbindung in kleinen vierseitigen Tafeln oder Prismen, die in Methylalkohol schwer löslich sind. Beim Erhitzen verhält sie sich im wesentlichen wie das Äthylderivat. Der Zersetzungspunkt liegt bei  $203^\circ$ .

4.205 mg Subst.: 9.795 mg  $CO_2$ , 2.085 mg  $H_2O$ . — 5.455 mg Subst.: 12.80 mg  $CO_2$ , 2.60 mg  $H_2O$ . — 4.36 mg Subst.: 4.03 ccm N ( $15.5^\circ$ , 767 mm).

$C_{21}H_{21}N_3O_5$  (395.2). Ber. C 63.76, H 5.36, N 10.64.

Gef. • 63.53, 64.00, • 5.54, 5.33, • 11.04.

c) In Eisessiglösung: Salicyliden-semicarbazon,

$HO.C_6H_4.CH:N.NH.CO.NH_2$ .

Das Acetyl-phenacyliden-cumarin wurde mit wenig Eisessig erwärmt und mit einer wäßrigen Lösung von mehr als 2 Mol. Semicarbazid-Chlorhydrat versetzt. Das Cumarin ging dabei in Lösung mit zuerst gelber, nach kurzem Kochen gelbroter Farbe. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser schied sich ein feinkörniger Niederschlag ab. Aus vorsichtig erwärmtem Eisessig krystallisierte die Substanz in farblosen, in Natronlauge löslichen Nadeln oder kompakteren Krystallen, die unter Gasentwicklung bei  $230^\circ$  schmolzen. Nach dem Schmelzen erstarrte im Rohr die schwach gelbe Masse sehr leicht und schmolz dann bei  $213-215^\circ$ . In einem Kölbchen erhitzt, zersetzt sich der Körper unter Gasentwicklung und kann darauf unter Hinterlassen von einem ganz geringen Rückstand wiederholt ohne Zersetzung sublimiert werden. Dadurch kennzeichnet sich die Verbindung als das von Borsche<sup>1)</sup> beschriebene Salicyliden-semicarbazon, das beim Schmelzen ( $230^\circ$ ) in Salicyliden-azin ( $213-214^\circ$ ) und Hydrazo-dicarbonamid (bezw. dessen Zersetzungsprodukte) übergeht.

<sup>1)</sup> B. 34, 4297 [1901].

Einwirkung des Hydrazin-Chlorhydrats auf 3-Acetyl-3.4-phenacyliden-cumarin: Salicyliden-azin,  $[\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N}]_2$ .

Wenn man das Acetyl-phenacyliden-cumarin mit einer alkoholischen Lösung von 2 Mol. Hydrazin-Chlorhydrat etwa 10 Min. kocht, so färbt sich die Lösung gelb, und bei gut gelungener Operation können sich schon in der Wärme gelbe Blätter abscheiden. Die Reaktion führte indessen bisweilen zu völliger Verharzung. Ausbeute höchstens 30% der Theorie. Goldgelbe, atlasglänzende Blätter. In siedendem Alkohol ziemlich schwer, in Benzol leicht löslich. Schmp. 214°. Löslich in Natronlauge. Wird von warmer rauchender Salzsäure nicht gelöst, aber unter Bildung von Salicylaldehyd zersetzt. Identisch mit dem schon mehrmals beschriebenen Salicyliden-azin.

3.873 mg Sbst.: 9.92 mg  $\text{CO}_2$ , 1.68 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.717 mg Sbst.: 9.58 mg  $\text{CO}_2$ , 1.69 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.622 mg Sbst.: 9.26 mg  $\text{CO}_2$ , 1.79 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.66 mg Sbst.: 0.473 ccm N (19°, 750 mm). — 5.024 mg Sbst.: 0.522 ccm N (21°, 750 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$  (240.12).

Ber. C 69.96,

H 5.04,

N 11.68.

Gef. » 69.85, 70.29, 69.72, » 4.85, 5.03, 5.53, » 11.71, 11.90.

Einwirkung von Natriumalkoholat-Lösung auf 3-Acetyl-3.4-phenacyliden-cumarin:  $\alpha$ -Acetyl- $\alpha,\beta$ -phenacyliden-cumarsäure (II).

Um, falls möglich, einen Ester der Acetyl-phenacyliden-cumarsäure darzustellen habe ich das fragliche Cumarin mit einer äquimolekularen, kalten Natriumalkoholat-Lösung behandelt und dabei auch einmal eine bei 147—148° unter Gasentwicklung schmelzende, farblose, aus Methylalkohol in kleinen Nadeln krystallisierende Verbindung erhalten, die die erwartete Zusammensetzung (ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_5$  C 71.58, H 5.72, gef. C 71.34, H 5.91%) aufwies. Ich habe sie aber nicht wiederauffinden können. Wahrscheinlich liegt hier eine Estersäure vor.

Die oben genannte Cumarsäure wurde in folgender Weise erhalten: 2 g fein zerriebenen Ausgangsmaterials wurden in 50—60 ccm »absolutem« Alkohol, 0.150 g Natrium (ber. für 1 Atom 0.146 g) enthaltend, eingetragen. Gelbe Lösung. Bei längerem Schütteln in der Kälte krystallisierte ein gelbes Salz aus. Dieses wurde durch Zusatz von Wasser gelöst und ein unangegriffener Teil (0.3 g) abfiltriert. Nach Ansäuern mit Salzsäure und starkem Verdünnen fiel ein fester, weißer Niederschlag aus. Krystallisiert aus Alkohol, worin die Verbindung sehr leicht löslich ist, in vierseitigen Pyramiden mit Basisflächen. Schmp. 177° unter Gasentwicklung. Ausbeute an reiner Substanz etwa 0.3 g. Reduziert in Acetonlösung Kaliumpermanganat langsam, leichter in der Wärme. Zeigt keine Eisenchlorid-Reaktion.

4.962 mg Sbst.: 12.74 mg CO<sub>2</sub>, 2.18 mg H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (250.1). Ber. C 76.78, H 4.03.  
 Gef. » 76.42, » 4.16.

Einwirkung von Natronlauge auf 3-Acetyl-3.4-phenacyliden-cumarin: 5-Salicyliden-3-keto-1-phenyl-cyclopenten (IX).

Wenn man das Acetyl-phenacyliden-cumarin mit etwa der zehnfachen Menge 10-proz. Natronlauge vermischt, so löst sich in der Kälte nur sehr wenig, und zwar mit gelber Farbe. Beim Kochen geht alles in Lösung, und die Farbe wird blutrot. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich ein scharlachrotes, in dünnen Blättern krystallisierendes Salz ab, das von Wasser hydrolysiert wird, sich aber in verdünnter Natronlauge klar löst. In Alkohol ist es leicht löslich. Beim Ansäuern der Lösung tritt starke Kohlendioxyd-Entwicklung und ein aromatischer Geruch (Salicylaldehyd?) auf. Die dabei erhaltene gelbe Fällung kann aus Alkohol, Eisessig oder vielleicht am besten aus Essigester umkrystallisiert werden.

Kugeln aus schön gelben Nadeln (aus Eisessig). Schmp. 202°. In siedendem Alkohol sehr träge, in Eisessig leicht, in Essigester etwas schwieriger löslich. Die Lösung in Aceton ist nahezu farblos und reduziert sogleich Kaliumpermanganat. Keine Eisenchlorid-Reaktion. Beim Behandeln mit Jod und Natronlauge kein Geruch nach Jodoform.

4.137 mg Sbst.: 12.49 mg CO<sub>2</sub>, 2.03 mg H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (262.11). Ber. C 82.41, H 5.38.  
 Gef. » 82.34, » 5.49.

5-[Acetyl-salicyliden]-3-keto-1-phenyl-cyclopenten (Typ. IX).

Die eben beschriebene Verbindung wurde mit Essigsäure-anhydrid eine Weile gekocht und das Lösungsmittel durch Verdunsten mit Alkohol verjagt. Die Verbindung ist in heißem Alkohol leicht löslich. Beim Erkalten erstarrt die Lösung von haarfeinen, etwas gelblichen Nadeln. Schmp. 161°. Reduziert Kaliumpermanganat in kalter Acetonlösung. Quantitative Ausbeute.

4.670 mg Sbst.: 13.50 mg CO<sub>2</sub>, 2.235 mg H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (304.13). Ber. C 78.91, H 5.30.  
 Gef. » 78.84, » 5.36.

Oxim: Die Acetylverbindung wurde in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Hydroxylamin-Chlorhydrat kurze Zeit gekocht. Beim Erkalten wurde die gelbe Lösung von gelbweißen, haarfeinen Nadeln erfüllt. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol. Schmilzt unter Schwärzung und Gasentwicklung bei 167°. Ausbeute nahezu quantitativ.



3.885 mg Sbst.: 10.69 mg CO<sub>2</sub>, 1.885 mg H<sub>2</sub>O. — 3.792 mg Sbst.: 0.157 ccm N (17°, 744 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub> (319.14). Ber. C 75.20, H 5.37, N 4.39.

Gef. » 75.05, » 5.42, » 4.76.

Azin: Die Acetylketoverbindung gibt auch ein Azin, das sich zum Unterschied von dem Oxim durch eine brillante Farbe auszeichnet. Wenn man ihre siedende alkoholische Lösung mit überschüssigem, in wenig Wasser gelöstem Hydrazin-Chlorhydrat versetzt, so tritt nach ein paar Minuten eine prachtvolle Rotfärbung ein, und bald erstarrt die Lösung von roten, haarfeinen Nadeln. Nach dem Stehen im Vakuum-Exsiccator schmilzt die Substanz bei 210°. Beim Trocknen bei 110° verliert sie an Gewicht, die Farbe wird rotbraun, und der Schmelzpunkt erhöht sich auf 232°. Diesen höheren Schmelzpunkt behält die Substanz auch nach der Krystallisation aus Eisessig. In siedendem Alkohol und Essigester äußerst schwer, in siedendem Eisessig leichter löslich. Ausbeute theoretisch.

5.397 mg Sbst. (bei 110° getrocknet): 15.69 mg CO<sub>2</sub>, 2.64 mg H<sub>2</sub>O. — 4.443 mg Sbst.: 0.163 ccm N (17.2°, 745 mm).

[C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (604.26). Ber. C 79.44, H 5.33, N 4.63.

Gef. » 79.29, » 5.47, » 4.23.

Einwirkung von Natronlauge auf  $\alpha$ -Acetyl- $\alpha$ , $\beta$ -phenacyliden-cumarinsäure-äthylester (IV):

5-[*o*-Äthoxy- $\alpha$ -oxy-beuzyl]-2-oxy-4-phenylcyclo-pentadien-1-carbonsäure (VII).

Der Cumarinsäure-äthylester (IV) löst sich, wenn auch sehr träge, schon in kalter, verdünnter Natronlauge mit rotgelber Farbe. Zur Darstellung wendet man am besten stärkere Natronlauge an und erwärmt zum Kochen. Übrigens kann als Ausgangsmaterial auch das rückständige Öl, aus welchem der Ester auskrystallisiert war<sup>1)</sup>, benützt werden. Die alkalischen Lösungen werden mit Salzsäure gefällt und der gelbe Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Große, klare, gerade abgeschnittene, vierseitige, gelbweiße Prismen, die unter eintretender starker Gasentwicklung bei 164° schmelzen. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol. Krystallisiert leicht daraus beim Erkalten. Die alkoholische Lösung wird, ebenso wie Salicylsäure, von Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. Reduziert, wenn auch langsam, Kaliumpermanganat in Aceton.

4.189 mg Sbst.: 10.97 mg CO<sub>2</sub>, 2.16 mg H<sub>2</sub>O. — 5.011 mg Sbst.: 13.10 mg CO<sub>2</sub>, 2.62 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (352.16). Ber. C 71.56, H 5.72.

Gef. » 71.43, 71.28, » 5.77, 5.85.

<sup>1)</sup> B. 51, 535 [1918].

## Lacton (VIII) der Oxysäure (VII).

Die Säure wurde einige Minuten mit Essigsäure-anhydrid gekocht und die Lösung im Wasserbade verdampft. Der Rückstand erstarrte beim Reiben mit Alkohol. Leicht löslich in siedendem Alkohol. Krystallisiert daraus in farblosen, glasglänzenden, rhomboidalen Tafeln. Schmp. 137—138°. Wird sogar von kochender wäßriger Natronlauge nicht gelöst und nicht gefärbt. Von alkoholischer Natronlauge wird die Verbindung mit gelber Farbe aufgenommen. Gibt keine Eisenchlorid-Reaktion, reduziert Kaliumpermanganat langsam. Wird von kalter konz. Schwefelsäure mit roter Farbe gelöst.

5.375 mg Sbst.: 14.92 mg CO<sub>2</sub>, 2.785 mg H<sub>2</sub>O. — 4.355 mg Sbst.  
12.09 mg CO<sub>2</sub>, 2.27 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (334.14). Ber. C 75.42, H 5.43.  
Gef. » 75.70, 75.71, » 5.80, 5.83.

Einwirkung von Natronlauge auf 3-Propionyl-3.4-phenacyliden-cumarin:

5-Salicyliden-3-keto-2-methyl-1-phenyl-cyclo-penten  
(Typ. IX).

Das Propionyl-phenacyliden-cumarin<sup>1)</sup> wurde in kochender 8-proz. Natronlauge gelöst. Die gelbrote Lösung setzte beim Erkalten rote Nadeln oder Prismen eines Natriumsalzes ab. Die freie Verbindung ist in Alkohol äußerst schwer löslich und löst sich auch schwer in siedendem Eisessig. Krystallisiert aus dem letzteren in strohgelben, wohl ausgebildeten Tafeln oder Prismen. Schmilzt bei etwa 250°. Verhält sich im übrigen wie der entsprechende methyloffreie Körper (S. 1659).

4.303 mg Sbst.: 12.98 mg CO<sub>2</sub>, 2.37 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (276.13). Ber. C 82.57, H 5.84.  
Gef. » 82.27, » 6.16.

Einwirkung von Natronlauge auf α-Propionyl-α,β-phenacyliden-cumarinsäure-äthylester (Typ. IV):

5-[o-Äthoxy-α-oxy-benzyl]-2-oxy-3-methyl-4-phenyl-cyclo-pentadien-1-carbonsäure (Typ. VII).

Dargestellt aus dem Propionyl-phenacyliden-cumarinsäure-äthylester<sup>2)</sup> wie das entsprechende methyloffreie Derivat, krystallisiert der Körper aus Alkohol, worin er sehr leicht löslich ist, nach Verdünnen

<sup>1)</sup> B. 51, 536 [1918].      <sup>2)</sup> B. 51, 537 [1918].

mit ein wenig Wasser in kurzen, dicken, wohl ausgebildeten Prismen. Schmilzt langsam bei 138° ohne Gasentwicklung, die jedoch beim höheren Erhitzen eintritt. Eisenchlorid-Reaktion schwarzviolett

3.577 mg Sbst.: 9.45 mg CO<sub>2</sub>, 2.05 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> (366.18). Ber. C 72.10, H 6.06.

Gef. » 72.05, » 6.41.

Upsala, Universitätslaboratorium.

### 183. Joh Pinnow: Über die Spaltung saurer Salze von Dicarbonsäuren in freie Säure und Neutralsalz.

(Eingegangen am 3. Juli 1919.)

H. Mc Coy<sup>1)</sup> gründete auf die Spaltung saurer Salze von Dicarbonsäuren in freie Säure und Neutralsalz und die Ermittlung der Säure-Konzentration durch Ausschütteln mit Äther in Verbindung mit dem bekannten Verteilungskoeffizienten ein Verfahren zur Bestimmung der zweiten Ionisationskonstante der Säuren. Durch Kombination der beiden Gleichungen:

$$\frac{[\text{SH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{SH}_2]} = k_1 \text{ und } \frac{[\text{S}^{=}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{SH}^-]} = k_2 \text{ zu } \frac{[\text{SH}^-]^2}{[\text{SH}_2] \cdot [\text{S}^{=}]} = k_3$$

ließ sich das Verhältnis von  $k_1$  und  $k_2$  und nach Kenntnis von  $k_1$  auch  $k_2$  gewinnen. Chandler<sup>2)</sup> ermittelte nach diesem Verfahren die zweiten Ionisationskonstanten einer Reihe von Dicarbonsäuren, und neuerdings haben W. Dieckmann und A. Hardt<sup>3)</sup> in gleicher Weise Homo phthalsäure,  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -phenyl-adipinsäure, Camphersäure und Fumarsäure geprüft; nach Abzug der freien Säure verteilte sich deren Rest zwangsläufig auf das Alkali zu primärem und sekundärem Salz; »wird der Dissoziationsgrad des sauren Salzes gleich dem des Natriumacetats und der Dissoziationsgrad des neutralen Salzes gleich dem des neutralen bernsteinsäuren Natriums angenommen«, so ergab sich hieraus  $[\text{SH}^-]$  und  $[\text{S}^{=}]$ . Zu dem Verfahren schreiben die letzteren (S. 1137): »Eine Unsicherheit der Methode zeigt sich darin, daß die von Chandler erhaltenen Werte von  $k_1 : k_2$  mit abnehmender Konzentration wachsen, während  $k_1 : k_2$  als Quotient zweier Konstanten unabhängig von der Konzentration sein müßte. Eine Nachprüfung der Chandlerschen Versuche unter Beobachtung aller Kautelen macht es wahrscheinlich, daß diese Unstimmigkeit nicht, wie es zunächst schien, von Beobachtungsfehlern herrührt, sondern auf Fehlerquellen beruht, die in der Methode selbst liegen.«

<sup>1)</sup> Am. Soc. 30, 688 [1908]; C. 1908, II 924.

<sup>2)</sup> Am. Soc. 30, 694 [1908].    <sup>3)</sup> B. 52, 1141 [1919].