

= - 23°; in 1.3-proz. alkoholischer Lösung  $\frac{100 \cdot -0.22}{1.3 \cdot 0.8 \cdot 1} = -21^{\circ}$

Der erste Wert könnte auf ein ziemlich reines *l*-Catechin schließen lassen; dem widerspricht aber die zweite Zahl, da *l*-Catechin in Alkohol nicht wahrnehmbar dreht. Deshalb ist vorerst ein Urteil über Schöns Catechin nicht möglich.

Beide Catechine geben in verdünnter wäßriger Lösung (warm bereitet und rasch abgekühlt) mit 1/2-proz. Leimlösung milchige Fällungen. Es sei hier erwähnt, daß auch Brasilin und Hämatoxylin eine starke Leim-Reaktion zeigen. Diese beiden, den Catechinen nahestehenden Naturstoffe sind gleichfalls optisch-aktiv<sup>1)</sup>.

#### 145. R. Stollé und H. Knebel: Über eine neue Darstellungswise von Cumarandionen.

(Eingegangen am 15. März 1921.)

Aryl-oxalsäurechloride sind durch Einwirkung von Phenolen<sup>2)</sup> auf überschüssiges Oxalylchlorid leicht zu erhalten und, soweit nachstehend beschrieben, unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar.

Aluminiumchlorid wirkte auf Phenyl-oxalsäurechlorid<sup>3)</sup> in Schwefelkohlenstoff-Lösung so ein, daß neben Salicylsäure wenig *o*-Oxybenzoyl-ameisensäure nach Zersetzung der Reaktionsprodukte mit Wasser erhalten wurde; dem entsprach die Entwicklung von viel Kohlenoxyd und wenig Chlorwasserstoff. Die Untersuchung der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf weitere Aryl-oxalsäurechloride ergab dann, daß die Ausbeute an den entsprechend substituierten *o*-Oxybenzoyl-ameisensäuren bzw. Cumarandionen um so besser war, je beständiger die letzteren waren, und daß diese Beständigkeit den Gesetzmäßigkeiten entspricht, die K. v. Auwers<sup>4)</sup> für die Festigkeit des Cumaranon-Ringes aufgestellt hat, die »durch Substituenten in *meta*-Stellung zum Sauerstoff erhöht, durch *ortho*- und *para*-ständige Substituenten dagegen geschwächt wird«. Er erinnert zugleich an »die Sonderstellung, die das *symm. m*-Xylenol bei der Friedel-Craftsschen Synthese und anderen Reaktionen einnimmt«.

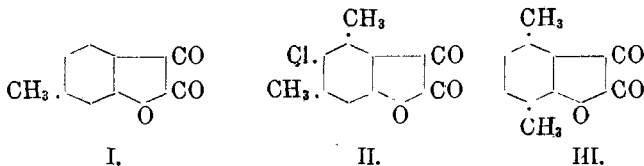
<sup>1)</sup> J. Herzog, J. Pollak und W. Kluger, M 27, 743 [1906]. Brasilin:  $[\alpha]_D = +128^{\circ}$  (4% in 96-proz. Alkohol); Hämatoxylin:  $+93^{\circ}$  (1% in Wasser; Perkin und Everest, l. c., S. 364).

<sup>2)</sup> Hrn. Dr. F. Raschig danken wir auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung der zu der vorliegenden Untersuchung benötigten Phenole.

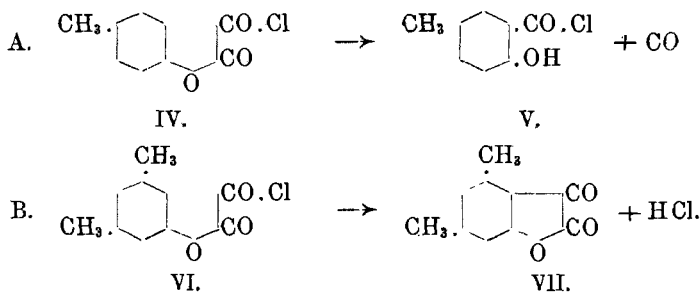
<sup>3)</sup> Vergl. B. 47, 1131 [1914].

<sup>4)</sup> B. 49, 810 [1916]; A. 421, 59 und 108 [1920].

Während auch bei *p*-Kresyl-oxalsäurechlorid die Bildung von *p*-Kresotinsäure überwiegt, liefern *m*-Kresyl-oxalsäurechlorid, *symm.-m*-Xylenyl-oxalsäurechlorid, *p*-Chlor-*symm.-m*-Xylenyl-oxalsäurechlorid und *p*-Xylenyl-oxalsäurechlorid fast ausschließlich Cumarandione:



und dementsprechend gestalten sich Kohlenoxyd- und Chlorwasserstoff-Entwicklung<sup>1)</sup>, die in einem geeigneten Apparat jeweils festgestellt wurden:



Die Erörterung über den Reaktionsverlauf nach Muster A. hat noch weitere Versuche zur Voraussetzung. Wesentlich ist wohl, was H. Staudinger<sup>2)</sup> über die Friedel-Craftssche Reaktion mit Oxalylchlorid und Oxalylbromid sagt: »Es ist also von der Geschwindigkeit, mit der die einzelnen Reaktionen erfolgen, abhängig, ob man bei der Friedel-Craftsschen Reaktion mittels Oxalylchlorids ein *o*-Diketon oder ein einfaches Keton erhält«, wobei im vorliegenden Falle auch die Beständigkeit des Restes -CO.CO.Cl in Frage kommt.

Bei unmittelbarer Einwirkung von Oxalylchlorid auf Phenole in Gegenwart von Aluminiumchlorid ist der Reaktionsverlauf ein gleicher, nur wurde die Ausbeute an *o*-Oxybenzoyl-ameisensäuren bzw. Cumarandionen in den bislang untersuchten Fällen etwas schlechter.

Die Konstitution der Cumarandione ergibt sich in zweifelhaften Fällen aus der der Oxysäuren, die bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf die alkalische Lösung der ersteren entstehen. So wurde aus 6-Methyl-cumarandion (I.), das K. Fries<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Vergl. E. Knebel: Über eine neue Darstellungsmethode von Cumarandionen, Inaug.-Dissert., Heidelberg 1920.

<sup>2)</sup> B. 45, 1595 [1912].    <sup>3)</sup> B. 42, 235 [1909].

zuerst aus 6-Methyl-isonitrosocumaranon gewonnen und durch längere Einwirkung von Schwefelsäure in *m*-Kresotinsäure übergeführt hat, die gleiche Säure erhalten, die weiter durch Überführung in 2-Oxybenzol-1.4-dicarbonssäure mittels Kalischmelze und Vergleich mit der aus *p*-Xylenol dargestellten *m*-Kresotinsäure gekennzeichnet wurde.

Andererseits kommt für die aus 4.7-Dimethyl-cumarandion (III.) gewonnene Säure nur die Zusammensetzung einer 3.6-Dimethyl-1-oxy-benzol-2-carbonsäure in Frage. Der sehr viel höhere Schmp. (195°) zeigt, das weder der von Oliveri<sup>1)</sup> aus *p*-Xylenol-natrium bei Einwirkung von Kohlensäure erhaltenen Säure (Schmp. 137°) noch der von E. Gunter<sup>2)</sup> aus Brom-xylylsäure gewonnenen Oxyssäure vom Schmp. etwa 144° die gleiche Zusammensetzung zukommen kann.

M. Giua<sup>3)</sup> hat bei dem Studium der Einwirkung von Oxalylchlorid auf Naphtholäther aus  $\beta$ -Naphtholäther in Gegenwart von Aluminiumchlorid neben Diäthoxy-dinaphthylketon in geringer Menge eine in orangegelben Nadeln krystallisierende Verbindung erhalten, die er mit Recht als Lacton einer Oxynaphthyl-glyoxyssäure anspricht<sup>4)</sup>.

### Versuche.

Phenyl-oxalsäurechlorid<sup>5)</sup>,  $C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot Cl$ ,

aus (200 Millimol = 19 g) Phenol und (250 Millimol = 32 g) Oxalylchlorid in ätherischer Lösung. Die weingelbe Lösung ist nach 2—3 Tagen fast farblos. Sdp.<sub>13</sub> 97°, Schmp. 57°. Zur Kennzeichnung wurde eine Probe in ätherischer Lösung mit Anilin in Phenyl-oxalsäure-anilid verwandelt. Aus Alkohol weiße, glänzende Nadelchen vom Schmp. 137°. Nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich.

0.1818 g Sbst.: 0.4654 g CO<sub>2</sub>, 0.0820 g H<sub>2</sub>O. — 0.2311 g Sbst.: 12.1 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{14}H_{11}O_2N$ . Ber. C 69.68, H 4.59, N 5.81.

Gef. » 69.82, » 5.04, » 6.00.

Der gleiche Körper wurde aus Oxanilsäurechlorid und Phenol durch Umsetzung in heißer, benzolischer Lösung erhalten.

<sup>1)</sup> G. 12, 166 [1882].    <sup>2)</sup> B. 17, 1608 [1884].

<sup>3)</sup> G. 47, I 53 [1917]; C. 1918, I 1158.

<sup>4)</sup> Das gleiche Produkt entsteht aus  $\beta$ -Naphthyl-oxalsäurechlorid unter Salzsäure-Abspaltung schon beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf etwa 160°, wie ich mit Hrn. stud. Ziegler, der die Untersuchung fortsetzt, festgestellt habe.

R. Stollé.

<sup>5)</sup> B. 47, 1131 [1914].

6.411 mg Sbst.: 0.326 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{14}H_{11}O_3N$ . Ber. N 5.81. Gef. N 5.93.

Phenyl-oxalsäure-*p*-toluidid aus Phenyl-oxalsäurechlorid und *p*-Toluidin. Aus Alkohol glänzende Nadelchen vom Schmp. 155° Nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich.

0.0764 g Sbst.: 3.8 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N$ . Ber. N 5.49. Gef. N 5.61.

Eine Lösung von 10 g Phenyl-oxalsäurechlorid in 50 ccm Schwefelkohlenstoff wurde unter Umrühren zu einer Aufschlämmlung von 20 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid in 150 ccm Schwefelkohlenstoff getropft. Das Gemisch wurde nach 36-stündigem Stehen mit Wasser unter Kühlung und Rühren zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Äther-Schwefelkohlenstoff-Lösung hinterließ beim Einengen 7 g eines dunkelgelb gefärbten Öls, welches mit Sodalösung behandelt wurde. Aus dieser wurden 4 g Salicylsäure<sup>1)</sup> und 2.6 g *o*-Oxybenzoyl-ameisensäure in Form des Phenylhydrazons<sup>2)</sup> herausgearbeitet.

#### *p*-Kresyl-oxalsäurechlorid (IV.)

aus *p*-Kresol und Oxalylchlorid. Gelbes, beim Abkühlen erstarrendes Öl, Sdp.<sub>13</sub> 175°.

Eine Probe wurde durch Behandeln mit Anilin in *p*-Kresyl-oxalsäure-anilid übergeführt. Aus Alkohol glänzende Nadelchen vom Schmp. 132°. Nicht in Wasser, leicht in Äther und Alkohol löslich.

0.1220 g Sbst.: 6.0 ccm N (19.5°, 752 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N$ . Ber. N 5.49. Gef. N 5.55.

Aus 5 g *p*-Kresyl-oxalsäurechlorid konnten nach der Behandlung mit Aluminiumchlorid 3 g *p*-Kresotinsäure und 0.5 g [5-Methyl-2-oxy-benzoyl]-ameisensäure in Form des Phenylhydrazons<sup>3)</sup> herausgearbeitet werden.

#### *m*-Kresyl-oxalsäurechlorid

aus *m*-Kresol und Oxalylchlorid. Hellgelbes Öl vom Sdp.<sub>14</sub> 120°.

*m*-Kresyl-oxalsäure-anilid aus dem Chlorid und Anilin. Aus Alkohol glänzende Kryställchen vom Schmp. 94°. Nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich.

0.2566 g Sbst.: 12.7 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N$ . Ber. N 5.49. Gef. N 5.55.

<sup>1)</sup> Bildung von *p*-Oxybenzoyl-ameisensäure, *p*-Oxy-benzaldehyd oder *p*-Oxy-benzoensäure konnte nicht festgestellt werden; vergl. B. 47, 1131 [1914]

<sup>2)</sup> B. 45, 157 [1912]. <sup>3)</sup> A. 381, 266 [1911].

Das Einwirkungsprodukt von Aluminiumchlorid auf 10 g *m*-Kresyl-oxalsäurechlorid lieferte 6 g 6-Methyl-cumarandion (I.)<sup>1)</sup> und 0.75 g *m*-Kresotinsäure vom Schmp. 175°. Eine Probe des ersteren ergab mit *o*-Phenylendiamin das gleichfalls schon von K. Fries dargestellte  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[2-oxy-4-methyl-phenyl]-chinoxalin vom Schmp. 302°. 6-Methyl-cumarandion liefert, in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd behandelt, *m*-Kresotinsäure vom Schmp. 175°.

#### *Symm.-m*-Xylenyl-oxalsäurechlorid

aus *symm.-m*-Xylenol und Oxalylchlorid. Gelbes Öl vom Sdp.<sub>12</sub> 128°.

Der in geringer Menge als Nebenprodukt erhaltene neutrale Oxalsäureester des *symm. m*-Xylenols wurde, da C. A. Bischoff und A. v. Hedenström<sup>2)</sup> für Oxalsäure-di-*m*-xylenylester den Schmelzpunkt niedriger (zu 144°) angeben, auch durch Einwirkung von 2 Mol. *symm. m*-Xylenol auf Oxalylchlorid dargestellt und zeigte ebenfalls den höheren Schmelzpunkt 157°. Aus Alkohol seidenglänzende, verfilzte Nadeln, nicht in Wasser, wenig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich.

Das Anilid der *symm.-m*-Xylenyl-oxalsäure krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 113°. Nicht in Wasser, leicht in Äther und Alkohol löslich.

0.2535 g Sbst.: 12.5 ccm N (20°, 750 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 5.20. Gef. N 5.54.

#### 4.6-Dimethyl-cumarandion (VII.)

wurde in 90-proz. Ausbeute bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf *symm.-m*-Xylenyl-oxalsäurechlorid in Schwefelkohlenstoff-Lösung erhalten. Aus Ligroin leuchtend gelbe Nadeln vom Schmp. 144°. Sehr schwer in Wasser, wenig in Äther, Benzol, Petroläther, leichter in heißem Alkohol löslich. Es sublimiert in schön gelb gefärbten, langen Spießeln.

0.1621 g Sbst.: 0.4046 g CO<sub>2</sub>, 0.0691 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 68.16, H 4.58.

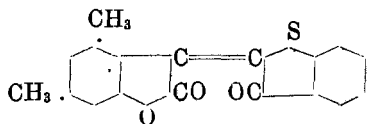
Gef. » 68.07, » 4.77.

Die orangegelbe Lösung des 4.6-Dimethyl-cumarandions in Natronlauge oder Soda wird beim Ansäuern vorübergehend, wohl unter Bildung der entsprechenden *o*-Oxybenzoyl-ameisensäure, entfärbt, scheidet dann aber sehr schnell wieder Cumarandion ab. Aus der braunrot gefärbten Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Wasser 4.6-Dimethyl-cumarandion unverändert wieder ausgefällt. Wasserstoff-

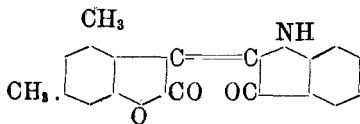
<sup>1)</sup> B. 41, 4284 [1908]; 42, 235 [1909].    <sup>2)</sup> B. 35, 3444 [1902].

superoxyd oxydiert [4.6-Dimethyl-2-oxy-benzoyl]-ameisensäure in alkalischer Lösung zu 4.6-Dimethyl-2-oxy-benzol-1-carbonsäure<sup>1)</sup> vom Schmp. 166°.

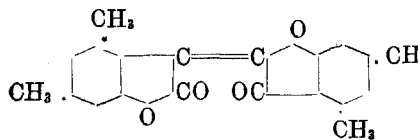
4.6-Dimethyl-cumarandion läßt sich in Eisessiglösung bei Wasserbad-Temperatur unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure leicht mit  $\beta$ -Oxy-thionaphthen und Indoxyl kondensieren.



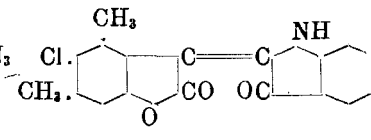
VIII.



IX.



X.



XI.

Das im ersteren Falle entstehende Produkt (VIII.) krystallisiert aus Eisessig in leuchtend roten, seidigen Nadelchen vom Schmp. 225°. Nicht in Wasser, schwer in Äther und Alkohol, leichter in Chloroform mit roter Farbe löslich.

0.1656 g Sbst.: 0.1232 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S. Ber. S 10.41. Gef. S 10.22.

Das Kondensationsprodukt (IX.) von 4.6-Dimethyl-cumarandion mit Indoxyl krystallisiert aus Eisessig in dunkel-violettbraunen Nadeln vom Schmp. 255°. Nicht in Wasser, wenig in Äther und Alkohol, besser in Chloroform mit violetter Farbe löslich.

0.2634 g Sbst.: 10.8 ccm N (22°, 764 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 4.81. Gef. N 4.64.

Wurden gleiche Mengen von 4.6-Dimethyl-cumarandion und 4.6-Dimethyl-cumaranon<sup>2)</sup> in Eisessig unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure 4 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, so wurde ein kaum gefärbtes Produkt, aus Eisessig blaßgelbe Nadelchen, die bei 233° unter Rotfärbung schmelzen, erhalten. Die Analyse ergab für die Formel eines 4.6.4'.6'-Tetramethyl-oxindirubins (X.) stimmende Werte.

0.1156 g Sbst.: 0.3163 g CO<sub>2</sub>, 0.0540 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>70</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.97, H 5.04.

Gef. > 74.62, > 5.22.

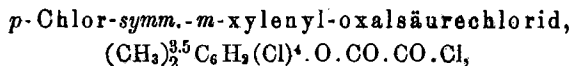
Ein solches Oxindirubin müßte aber nach den Erfahrungen von K. Fries und J. Fink<sup>3)</sup> charakteristisch gefärbt sein. Die Verbin-

<sup>1)</sup> C. 1913, I 133; D. R. P. 254122.

<sup>2)</sup> B. 49, 816 [1916].

<sup>3)</sup> B. 41, 4292 [1908].

dung löste sich bei schwachem Erwärmen in alkoholischer Kalilauge mit rotgelber Farbe; aus dieser Lösung schied sich beim Versetzen mit verd. Salzsäure ein orangeroter Niederschlag ab, der aus Eisessig umkrystallisiert, sternförmig gruppierte rote, rhombische Blättchen vom Schmp. 218° darstellte. Der Schmp. eines Gemisches mit dem kaum gefärbten Ausgangsstoff vom Schmp. 233° stieg auffallender Weise. Beide Körper sollen eingehender untersucht werden.



farblose Krystalle vom Schmp. 51°, Sdp.<sub>12</sub> 157.

Der entsprechende Oxalsäure-dixylenylester krystallisiert aus Alkohol in weißen filzigen Nadelchen vom Schmp. 156°. Nicht in Wasser, wenig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich.

*p*-Chlor-*symm.*-*m*-xylenyl-oxalsäure-anilid fällt aus heißem Alkohol in farblosen Spießeln vom Schmp. 160° aus. Nicht in Wasser, leicht in Äther und Alkohol löslich.

0.2489 g Sbst.: 10,1 ccm N (18°, 754 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}$ . Ber. N 4.61. Gef. N 4.63.

5-Chlor-4.6-dimethyl-cumarandion (II.) entsteht aus *p*-Chlor-*m*-xylenyl-oxalsäurechlorid bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff in sehr guter Ausbeute. Aus Ligroin leuchtend gelbe Nadeln vom Schmp. 121°. Kaum in Wasser, schwer in Äther und Petroläther, leicht in warmem Alkohol löslich. Sublimiert unzersetzt.

0.1336 g Sbst.: 0.2786 g CO<sub>2</sub>, 0.0428 g H<sub>2</sub>O.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ . Ber. C 57.00, H 3.35.

Gef. > 56.87, > 3.58.

Zeigt gegen Natronlauge und konz. Schwefelsäure das gleiche Verhalten wie 4.6-Dimethyl-cumarandion.

Die durch Oxydation der alkalischen Lösung mit Wasserstoff-superoxyd entstehende 5-Chlor-4.6-dimethyl-2-oxy-benzol-1-carbonsäure krystallisiert aus heißem Wasser in langen Nadeln vom Schmp. 193°. Leicht in Äther und Alkohol löslich. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt.

0.1311 g Sbst.: 0.2602 g CO<sub>2</sub>, 0.0543 g H<sub>2</sub>O.

$\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}$ . Ber. C 53.86, H 4.52.

Gef. > 54.13, > 4.63.

5-Chlor-4.6-dimethyl-cumarandion kondensiert sich leicht mit Indoxyl in heißem Eisessig bei Zusatz von einigen Tropfen konz. Salzsäure unter Bildung des indigoiden Farbstoffs XI. Aus Eis-

essig dunkelviolettbraune Nadelchen, die unter Zersetzung bei etwa 305° schmelzen. Nicht in Wasser und kalter Natronlauge, wenig in Äther und Alkohol, leichter in Chloroform mit violetter Farbe löslich.

0.2022 g Sbst.: 8.2 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{18}H_{12}O_3NCl$ . Ber. N 4.30. Gef. N 4.61.

#### *p*-Xylenyl-oxalsäurechlorid

aus *p*-Xylenol und Oxalylchlorid; hellgelbes Öl vom Sdp.<sub>14</sub> 124°. Der in geringer Menge als Nebenprodukt und andererseits aus 2 Mol. *p*-Xylenol und 1 Mol. Oxalylchlorid erhaltene Oxalsäure di-*p*-xylenylester zeigte die im Schrifttum<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften.

*p*-Xylenyl-oxalsäure-anilid: Aus Alkohol glänzende Blättchen vom Schmp. 120°. Nicht in Wasser, leicht in Äther und Alkohol löslich.

0.2476 g Sbst.: 12.08 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{16}H_{15}O_3N$ . Ber. N 5.20. Gef. N 5.39.

#### 4.7-Dimethyl-cumarandion (III)

entsteht in guter Ausbeute bei der Behandlung des Chlorids mit Aluminiumchlorid. Aus Äther gelbe Prismen vom Schmp. 136°. Kaum in Wasser, ziemlich in Äther, Ligroin, Benzol, leicht in heißem Alkohol löslich.

0.1382 g Sbst.: 0.3444 g CO<sub>2</sub>, 0.0578 g H<sub>2</sub>O.

$C_{10}H_8O_3$ . Ber. C 68.16, H 4.58.

Gef. » 67.96, » 4.68.

Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe. Wird aus der orangegelben Lösung in Alkalien oder Alkalicarbonaten unverändert wieder ausgefällt.

Durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung entsteht 3.6-Dimethyl-2-oxy-benzol-1-carbonsäure. Aus Wasser lange seidenglänzende Nadelchen vom Schmp. 195°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Äther und Alkohol. Die wäßrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blauviolett.

<sup>1)</sup> B. 35, 3444 [1902].