

worden war. Eine Trennung ist bei den geringen zur Verfügung stehenden Mengen noch nicht erreicht worden.

Wir sind der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft für die Zuweisung einer Unterstützung zu aufrichtigem Dank verpflichtet und möchten denselben auch an dieser Stelle zum Ausdruck bringen.

Stuttgart, am 29. März 1925.

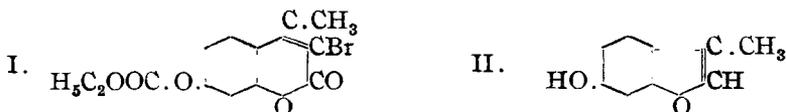
192. K. Fries und M. Nöhren: Über *Bz-Oxy-cumaron-Verbindungen.*

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 6. April 1925.)

Eine in diesen Berichten erschienene Mitteilung von A. Sonn und E. Patschke¹⁾ über die Darstellung von *Bz-Oxy-cumaron-Verbindungen* gibt uns Veranlassung, einige hierüber schon vor mehreren Jahren²⁾ gewonnenen Erfahrungen bekannt zu geben.

Die Annahme, daß die zur Gewinnung einfacher Cumarone gebräuchlichen Methoden sich zur Darstellung von Oxyderivaten „nicht oder nur schlecht eignen“, ist in dieser allgemeinen Form nicht richtig. Wir fanden z. B., daß sich das schon lange bekannte Methyl-3-oxy-6-cumaron³⁾ am einfachsten und in bester Ausbeute auf die Fittig-Ebertsche Weise herstellen läßt. Um bei der Bromierung des Methyl-4-umbelliferons Substitution im Benzolkern zu vermeiden, unterwarfen wir statt seiner den Äthylkohlsäureester⁴⁾ der Einwirkung des Halogens. Aus dem hierbei entstehenden Brom-3-derivat (I) läßt sich das Methyl-3-oxy-6-cumaron (II) unmittelbar durch Kochen mit Sodalaug in einer Ausbeute von 80% d. Th. gewinnen.



v. Pechmann und Hanke⁵⁾ haben schon an dem Methyl-4-chlor-3-umbelliferon die Umwandlung in das Methyl-3-oxy-6-cumaron beim Erhitzen mit Sodalösung beobachtet, und sie haben auch bereits die richtige Deutung für diese Umwandlung gegeben. Die Oxy-6-methyl-

¹⁾ B. 58, 96 [1925]. ²⁾ Dissertation Nöhren, Marburg 1920.

³⁾ Hantzsch, B. 19, 2928 [1886]; v. Pechmann und Hanke, B. 34, 354 [1902]; Karrer und Widmer, Helv. 2, 460 [1919].

⁴⁾ Die Acetylierung bietet nach unseren Erfahrungen bei keinem der Oxy-cumarine ausreichenden Schutz vor der *Bz*-Kernhalogenierung. Hierbei befinden wir uns allerdings in einem Widerspruch zu der Angabe von Karrer, Glattfelder und Widmer, Helv. 3, 353 [1920], wonach aus dem acetylierten Umbelliferon das 3,4-Dibromid leicht zu gewinnen ist. Wir halten es für möglich, daß die verschiedene Beschaffenheit des Broms (Verunreinigung durch katalytisch wirkende Stoffe) die Ursache dieser Unstimmigkeit ist.

⁵⁾ a. a. O. — Die Chlorverbindung wurde unmittelbar aus Resorcin und α -Chlor-acetessigester gewonnen. Angaben über die Ausbeuten fehlen. Nach unseren Beobachtungen sind sie schlecht. Das veranlaßte uns gerade, ein besseres Verfahren zur Darstellung eines 3-Halogenderivates auszuarbeiten.

3-cumarilsäure-2 ist ganz gewiß kein Zwischenprodukt dabei; denn sie bleibt, wie wir feststellten, beim Kochen mit Sodalösung unverändert.

Es ist sehr merkwürdig, daß der Äthylkohensäureester des Oxy-6-brom-3-cumarins sich unter den gleichen oder ähnlichen Bedingungen nicht in Oxy-6-cumaron überführen läßt. Doch kann man aus ihm leicht die Oxy-6-cumarilsäure-2 erhalten, aus der Karrer, Glattfelder und Widmer zum erstenmal das Oxy-6-cumaron dargestellt haben⁶⁾.

Die Oxyderivate der Cumarone werden im hiesigen Institut im Zusammenhang mit Arbeiten des einen von uns über Vergleiche bicyclischer, einen Benzolkern enthaltender Verbindungen mit dem Naphthalin eingehend studiert. Aber noch aus anderen Gründen haben sie unser Interesse gewonnen. Sie bieten die Möglichkeit, die Ursache für eine der charakteristischen Reaktionen der Cumarone, ihre mit starken Säuren erfolgende Umwandlung in blau gefärbte Verbindungen, zu ergründen. Aus der tiefblauen Lösung des Methyl-4-oxy-6-cumarons in Äther-Überchlorsäure wird das die Farbe tragende Reaktionsprodukt in prächtigen Krystallen gewonnen. Auch die blaue Chlorwasserstoff-Verbindung läßt sich krystallisiert erhalten. Zur Zeit können wir über die Natur dieser blauen Säureverbindungen nicht viel sagen. Sie sind salzartig und gegen Reduktionsmittel beständig. In Methyl-oxy-cumaron ließen sie sich nicht zurückverwandeln. Nach den analytischen Ergebnissen kommt dem Perchlorat die Formel $C_{18}H_{17}O_4 \cdot ClO_4$ zu. Sicher ist jedenfalls, daß die zugrunde liegende Base aus 2 Mol. des Oxy-cumarons hervorgeht. Wir vermuten in den blauen Salzen Phenopyryliumverbindungen, deren Bildung sich leicht verstehen läßt, wenn der Zusammentritt der beiden Cumaron-Moleküle zu einem Cumaryl-cumaron führt, was der normalen Olefin-Polymerisation entspräche.

Eigenartig ist auch das Verhalten des Methyl-oxy-cumarons gegen Chlor oder Brom. Trotz der Oxygruppe mit den freien *ortho*-Stellungen können durch unmittelbare Einwirkung der Halogene keine normalen Substitutionsprodukte erhalten werden. Bringt man die Stoffe im molaren Verhältnis zur Reaktion, so entstehen blauschwarze Verbindungen $C_{18}H_{13}O_4X$ ($X = Cl$ oder Br), in denen das Halogen schon beim Kochen mit Aceton durch Wasserstoff ersetzt wird. Das hierbei entstehende farblose Reaktionsprodukt $C_{18}H_{14}O_4$ bildet ein Dimethyl- und ein Diacetylderivat und ist zweifellos der Abkömmling eines Di-cumarons. Mit Chlor oder Brom wird es in die blauschwarze Ausgangsverbindungen zurückverwandelt. Eisenchlorid bewirkt die Bildung eines tiefblauen, im Äußeren dem Indigo ähnlichen Stoffes, der frei von Eisen und Halogen ist und von Zinnchlorür nicht verändert wird. Zu den aus dem Methyl-4-oxy-6-cumaron mit starken Säuren sich bildenden blauen Verbindungen steht er in keiner Beziehung.

Die Untersuchungen über diese eigenartigen Verbindungen werden fortgesetzt.

⁶⁾ a. a. O. — Aus 220 g Resorcin wurden 3 g Oxy-cumaron erhalten. Wo die großen Verluste entstehen, ist aus dem experimentellen Teil nicht zu ersehen. Nach unserer Methode kann man aus 220 g Resorcin 55 g reine Oxy-6-cumarilsäure-2 gewinnen. Vermutlich läßt sie sich nicht so leicht abbauen wie das Methyl-4-derivat. Das würde den Beobachtungen von Hantzsch, B. 19, 1291 [1886], bei den oxyfreien Verbindungen entsprechen.

Beschreibung der Versuche.

Äthylkohlenensäureester des Methyl-4-oxy-7-cumarins.

Zu einer Lösung von Methyl-4-oxy-7-cumarin (β -Methyl-umbelliferon)⁷⁾ in der äquivalenten Menge Natronlauge (2-n.) gibt man in kleinen Anteilen unter Schütteln und Kühlen Chlor-ameisensäure-äthylester (1 Äquivalent). Nach 12 Std. saugt man den ausgeschiedenen Ester ab, wäscht ihn gut mit Wasser aus und reinigt ihn durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Alkohol. Ausbeute 95% d. Th. Farblose, glänzende Nadeln, Schmp. 102⁰, in Benzol leicht, in Benzin ziemlich schwer löslich. Leicht verseifbar.

0.2616 g Sbst.: 0.6030 g CO₂, 0.1136 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₅. Ber. C 62.88, H 4.88. Gef. C 62.87, H 4.86.

Äthylkohlenensäureester des Methyl-4-oxy-7-brom-3-cumarins (I).

Die vorher beschriebene Verbindung und Brom läßt man im molaren Verhältnis in Chloroform-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander wirken. Es dauert meist 2 Tage, bis die Farbe des Broms verschwunden ist. Danach verjagt man auf dem Wasserbad Chloroform und Bromwasserstoff und krystallisiert das verbleibende weiße Reaktionsprodukt aus Eisessig um. Ausbeute 85% d. Th. Zu Büscheln vereinigte Nadeln, Schmp. 144⁰. In Eisessig und Alkohol mittelmäßig, in Benzol ziemlich leicht, in Benzin schwer löslich.

0.2599 g Sbst.: 0.1472 g AgBr. — C₁₃H₁₁O₅Br. Ber. Br 24.44. Gef. Br 24.10.

Methyl-4-oxy-7-brom-3-cumarin.

Das Carbäthoxyderivat wird mit Alkohol zu einem dünnen Brei verrührt und dann mit verd. Ammoniakwasser solange geschüttelt, bis alles in Lösung gegangen ist. Aus der gelben Flüssigkeit fällt beim Ansäuern die farblose Oxyverbindung; sie wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Alkohol gereinigt. In Benzol schwer, in Benzin sehr schwer löslich. Nadeln vom Schmp. 215⁰. Bildet gelbe Alkalisalze, deren verdünnte Lösungen blaugrüne Fluorescenz zeigen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und fluoresciert blau.

0.3096 g Sbst.: 0.2298 g AgBr. — C₁₀H₇O₃Br. Ber. Br 31.34. Gef. Br 31.59.

Methyl-3-oxy-6-cumarilsäure-2.

Diese bereits von Hantzsch⁸⁾ und von v. Pechmann und Hanke⁹⁾ beschriebene Säure läßt sich in sehr guter Ausbeute aus dem oben beschriebenen Äthylkohlenensäureester des Methyl-4-oxy-6-brom-3-cumarins gewinnen. 1 Tl. des mit Alkohol zu einem dünnen Brei verrührten Esters wird mit 5 Tn. 50-proz. Kalilauge gekocht, bis eine klare Lösung entstanden ist; die Reaktion verläuft sehr lebhaft. Die beim Ansäuern der mit Wasser verdünnten Lösung ausfallende Säure ist stets noch etwas halogenhaltig und bleibt es auch beim Umkrystallisieren. Man reinigt sie, indem man aus ihr den im Folgenden beschriebenen Phenolester darstellt und diesen, nachdem er sich als halogenfrei erweist, mit verd. Natronlauge wieder verseift. Wir fanden den Schmelzpunkt der wasserfreien Säure, in Übereinstimmung mit v. Pechmann und Hanke, bei 226⁰. Beim Kochen mit Sodalauge bleibt sie unverändert.

⁷⁾ B. 16, 2122 [1883].

⁸⁾ B. 19, 2928 [1886].

⁹⁾ B. 34, 360 [1901].

Äthylkohlsäureester: Bei allmählicher Zugabe von 1.1 Tln. Chlor-ameisen-säure-äthylester zu einer Lösung von 2 Tln. der Oxyssäure in 10 Tln. Natronlauge (2-n.) scheidet sich das Natriumsalz des Esters ab. Es wird abgesaugt, mit Salzsäure in die freie Säure verwandelt und diese aus Eisessig, in dem sie sich ziemlich leicht löst, umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 189°.

0.1186 g Sbst.: 0.2558 g CO₂, 0.0509 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₆. Ber. C 59.08, H 4.58. Gef. C 58.84, H 4.80.

Die Salzlösungen zeigen blaue Fluorescenz. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine farblose Lösung, die beim Erwärmen rotviolett wird.

Methyl-3-oxy-6-cumaron.

1 Tl. Äthylkohlsäureester des Methyl-4-oxy-7-brom-3-cumarins wird mit einer aus 2 Tln. Wasser bereiteten Lösung gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst rosa, dann gelb. Nach ungefähr 15 Min. sind die Krystalle verschwunden und in ein klares, hellgelbes Öl verwandelt (zur Hauptsache aus dem unten beschriebenen Äthylkohlsäureester des Methyl-3-oxy-6-cumarons bestehend), das bei längerem Kochen restlos verschwindet. Die Kochdauer beträgt 2½–3 Stdn. Beim Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt krystallisiert ab. Nach dem Verdünnen mit 10 Tln. Wasser läßt man 12 Stdn. unter Luftabschluß stehen, saugt das Ausgeschiedene ab, trocknet es auf Ton und extrahiert es mit Benzin. Das Methyl-oxy-cumaron erhält man so in großen, farblosen Nadeln und in einer Ausbeute von 80% d. Th. Den Schmelzpunkt fanden wir, wie v. Pechmann und Hanke und Karrer und Widmer, bei 103° (Hantzsch 96–97°). Auch ihre sonstigen Angaben fanden wir richtig. Wir fügen hinzu, daß eine mit wenigen Tropfen Schwefelsäure versetzte Eisessig-Lösung des Oxy-cumarons auf Zusatz von wenig Bichromat einen dunkelblauen Niederschlag gibt, der bald wieder verschwindet. Perhydrol wirkt ähnlich. Gibt man zur alkalischen Lösung Ferricyankalium, so bildet sich ein blaugrüner Niederschlag, der aber auch rasch verschwindet.

Äthylkohlsäureester: Mittels Chlor-ameisensäure-äthylesters wie üblich dargestellt. Scheidet sich aus Alkohol in lanzettenförmigen Krystallen aus. Schmp. 54°. Leicht verseifbar. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt starke Grünfluorescenz; sie wird allmählich rot und dann violett.

0.2070 g Sbst.: 0.4947 g CO₂, 0.1030 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₄. Ber. C 65.42, H 5.49. Gef. C 65.18, H 5.49.

Benzoylverbindung: Nach Schotten-Baumann gewonnen. Krystallisiert aus Alkohol in derben Nadeln und schmilzt bei 102°. Schwer verseifbar. Verhält sich gegen Schwefelsäure wie die vorige Verbindung.

Verhalten gegen Chlorwasserstoff: Leitet man in eine Chloroform-Lösung des Methyl-oxy-cumarons trocknen Chlorwasserstoff, so färbt sich die Lösung bald blau. Nach 6-stdg. Stehen unter Chlorwasserstoffgas scheiden sich geringe Mengen kleiner, grünlänzender Krystalle ab, die in Berührung mit Luft sofort zu einer dunkelblauen Flüssigkeit werden. Beim Verdunsten des Chloroforms erhält man ein blaues Öl, in dem sich mittels Wasserdampf-Destillation unverändertes Methyl-oxy-cumaron nachweisen läßt. Es hinterbleibt eine schwarze, pechartige Masse.

In Eisessig-Lösung verläuft die Reaktion ähnlich, nur scheiden sich keine Krystalle aus. Läßt man die mit Chlorwasserstoff gesättigte grünlich blaue Lösung 4 Wochen gut verschlossen stehen, so hat sich ein schwarzer, amorpher Stoff abgeschieden, der halogenfrei ist und sich in viel Eisessig mit roter Farbe löst. Mit Oxydationsvorgängen haben diese Reaktionen nichts zu tun. Auch bei völligem Ausschluß von Luft-

Sauerstoff treten sie ein. Andererseits werden die blauen Lösungen durch Zinnchlorür oder Zinkstaub und Salzsäure nicht entfärbt.

Verhalten gegen Überchlorsäure: Eine Lösung von 3 g der Oxyverbindung in 10 ccm Äther wird mit 3 ccm 70-proz. Überchlorsäure versetzt. Sofort tritt starke Erwärmung ein; die Lösung färbt sich zuerst violett und dann tief blau, wie die Lösung in konz. Schwefelsäure. Wenn die nach einiger Zeit beginnende Krystallausscheidung nicht mehr zunimmt (nach etwa 3 Tagen), saugt man ab und wäscht mit wenig Eisessig nach. Es hinterbleiben prächtige, grünlich schillernde Nadeln mit metallischem Glanz. Bei 125° werden sie schwarz und sind bei 450° noch nicht geschmolzen. Höher erhitzt verpuffen sie. Die Ausbeute ist sehr gering. Im Durchschnitt erhält man 0.1 g, manchmal aber erheblich mehr. In Eisessig-Lösung nimmt die Reaktion denselben Verlauf. Zur Analyse wurden die Krystalle mehrmals mit Eisessig aufgeschlämmt, scharf abgesaugt und bei 90° im Vakuum getrocknet. Umkrystallisieren ließ sich die Verbindung nicht. Wegen der stark explosiven Eigenschaften der Substanz konnten zur Verbrennung nur kleine Mengen verwandt werden. Die Ergebnisse der Analyse deuten darauf hin, daß eine Verbindung vorliegt, die aus 2 Mol. des Methyl-oxy-cumarons und einem Molekül Überchlorsäure entstanden ist.

0.0378 g, 0.0832 g, 0.0442 g Sbst.: 0.0765 g, 0.1830 g, 0.0906 g CO₂, 0.0152 g, 0.0308 g, 0.0166 g H₂O. — 0.0609 g, 0.0667 g Sbst.: 0.0216 g, 0.0229 g AgCl.

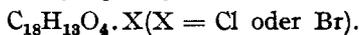
C₁₈H₁₆O₄, HClO₄. Ber. C 54.46, H 8.94, Cl 8.94.
Gef. „ 55.20, 53.43, 55.90, „ 8.77, 9.66, 8.49, „ 8.77, 8.49.

Die Verbindung ist in Wasser nicht löslich. Aus der blauen Eisessig-Lösung fällt Wasser ein mißfarbiges Produkt. Die alkoholische Lösung ist rotviolett, die in konz. Schwefelsäure tief blau und nach längerem Stehen violett. Auch die Lösung in verdünnter Natronlauge ist tiefblau, wird aber nach kurzer Zeit farblos. Beim Ansäuern mit Salzsäure fallen aber wieder blaue Flocken aus. Das deutet auf Beziehungen hin, wie sie zwischen echten Farbbasen und Pseudobasen bestehen. Durch Acetylierung oder Benzoylierung nach den üblichen Methoden erhält man farblose, amorphe Reaktionsprodukte. Weder Zinnchlorür noch Zinkstaub vermag die blaue Eisessig-Lösung zu entfärben.

Die tiefblaue Mutterlauge des Perchlorats gibt nach dem Abdunsten des Äthers und nach Zusatz von Wasser ein schwarzes Öl, das nach häufigem Auswaschen mit Wasser rotbraun wird und nun in Äther mit roter Farbe löslich ist. Eine charakteristische Verbindung haben wir aus ihm nicht gewinnen können.

Versetzt man die Lösung von 1/2 g Cumaron in 1 ccm Eisessig mit 1 ccm Überchlorsäure und kocht kurz auf, so erstarrt sie zu einer blauschwarzen, krystallinischen Masse. Es ist eine neue Verbindung entstanden, die im Gegensatz zu der oben beschriebenen chlorfrei ist und sich durch Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln auszeichnet.

Verbindungen aus Methyl-3-oxy-6-cumaron mit Chlor und Brom:



Sie sind merkwürdig unbeständig und lassen sich auffällig leicht zur Verbindung C₁₈H₁₄O₄ reduzieren. Auf Grund dieser Umwandlung und ihres Halogen-Gehaltes sind die empirischen Formeln abgeleitet.

Bromierung: Eine Lösung von 1.48 g des Cumaron-Derivates in 10 ccm Chloroform wird mit einer Lösung von 1.6 g Brom in 5 ccm Chloroform tropfenweise versetzt. Dabei entweicht Bromwasserstoff und das Reaktionsprodukt scheidet sich in winzigen, schwarzen Krystallen aus. Es schmilzt unt. Zers. bei 218°. Sowohl an der Luft als auch im Exsiccator erleidet es Zersetzung. In indifferenten Lösungsmitteln ist es schwer löslich. Alkohol und Eisessig lassen es nicht unverändert.

0.1877 g¹⁰⁾, 0.1759 g¹¹⁾ Sbst.: 0.0956 g, 0.0754 g AgBr.

$C_{18}H_{18}O_4Br$. Ber. Br 21.43. Gef. Br 21.68, 18.24.

In verdünnten Alkalien löst sich das schwarze Bromierungsprodukt nur unter Zersetzung allmählich auf. Beim Erwärmen mit Aceton wird es weiß und halogenfrei. Aus einer mit Chloroform überschichteten starken Jodkalium-Lösung macht es beim Schütteln Jod frei. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zuerst braun, dann rot und schließlich violett gefärbt.

Chlorierung: Man verfährt wie vorher. Das Chlor entwickelt man aus 0.65 g Kaliumpermanganat und Salzsäure. Aus der zunächst violetten und schließlich tiefblauen Chloroform-Lösung scheiden sich blauschwarze, feine Nadelchen aus, die gegen 190° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung hat ähnliche Eigenschaften wie das Bromderivat, sie ist aber beständiger.

0.1623 g¹²⁾, 0.1680 g¹³⁾ Sbst.: 0.0780 g, 0.0800 g AgCl.

$C_{18}H_{18}O_4Cl$. Ber. Cl 10.79. Gef. Cl 11.89, 11.78.

Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$.

Das vorher beschriebene, frisch bereitete Bromierungsprodukt wird mit soviel Aceton gekocht, daß schließlich alles in Lösung geht. Diese ist anfangs dunkel und nachher fast farblos. Sie wird mit Tierkohle kurze Zeit gekocht, filtriert und unter Lichtabschluß zur Krystallisation gestellt. Große, derbe Nadeln, die bei 240° anfangen sich dunkel zu färben und bei 254° schmelzen. In Benzol, Benzin und Chloroform schwer, in Eisessig mäßig und in Alkohol und Äther ziemlich leicht löslich.

Dieselbe Verbindung erhält man auch aus dem Bromderivat durch Reduktion mit Zinnchlorür-Eisessig. Man reinigt sie durch Umkrystallisieren aus Eisessig.

0.2209 g Sbst.: 0.5905 g CO₂, 0.0987 g H₂O. — 0.1124 g Sbst. in 10.2 g Äther: 0.08° Erhöhung.

$C_{18}H_{14}O_4$. Ber. C 73.44, H 4.80, M.-G. 294.11. Gef. C 73.17, H 4.97, M.-G. 289.

Die Verbindung wird am Licht rasch blau. Ihre Lösung in verdünnten Alkalien fluoresciert stark blau. Gegen Chlor- und Bromwasserstoff ist sie beständig. Mit Chlor und Brom bilden sich die schwarzen Ausgangsstoffe zurück. Überchlorsäure zur Eisessig-Lösung gefügt, ruft Rotfärbung hervor, Chromsäure eine bald wieder verschwindende Blaufärbung, Eisenchlorid die Bildung einer indigoblauen Verbindung.

Diacetylverbindung: Mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat dargestellt. Krystallisiert aus Eisessig oder Alkohol in farblosen Nadeln. Schmp. 222°.

0.0605 g Sbst.: 0.1551 g CO₂, 0.0284 g H₂O.

$C_{22}H_{18}O_6$. Ber. C 69.82, H 4.80. Gef. C 69.92, H 5.25.

Dimethyläther: Durch Schütteln der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat gewonnen. Wird zuerst aus Eisessig und dann aus Benzol umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 191° schwer löslich in Alkohol und Benzin, mittelmäßig in Eisessig und Benzol.

0.0701 g Sbst.: 0.1916 g CO₂, 0.0360 g H₂O. — 0.2419 g Sbst. in 19.8 g Benzol: 0.1° Erhöhung.

$C_{20}H_{18}O_4$. Ber. C 74.50, H 5.63, M.-G. 322.14. Gef. C 74.54, H 5.75, M.-G. 314.

Der Dimethyläther erleidet durch Eisenchlorid keine Änderung.

¹⁰⁾ kurze Zeit an der Luft.

¹¹⁾ längere Zeit im Exsiccator getrocknet. Ein in Eisessig-Lösung dargestelltes und über Kali im Exsiccator getrocknetes Präparat hatte 19.24% Br.

¹²⁾ kurze Zeit an der Luft. ¹³⁾ mehrere Tage im Exsiccator getrocknet.

Einwirkung von Eisenchlorid: Versetzt man die Eisessig-Lösung des Dioxy-dicumarons mit einem Überschuß von Eisenchlorid (10-proz. Lösung), so wird die Flüssigkeit rot, und es fällt ein Stoff aus, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser blaue Farbe mit violetterm Glanz zeigt. Er scheint amorph zu sein, und es gelang uns nicht, ihn umzukristallisieren. Die Verbindung ist frei von Eisen und von Halogen. Ihre violette Eisessig-Lösung wird beim Erhitzen rot; durch Zinnchlorür wird sie nicht entfärbt. Den Ergebnissen der Elementaranalyse nach liegt in dem blauen Stoff eine Verbindung vor, die aus 2 Mol. der Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$ unter Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff hervorgeht.

0.1264 g, 0.0815 g, 0.1811 g Sbst.: 0.3209 g, 0.2126 g, 0.4739 g CO_2 , 0.0501 g, 0.0380 g, 0.0762 g H_2O .

$(C_{18}H_{14}O_4)_2O$. Ber. C 71.50, H 4.67. Gef. C 70.85, 71.14, 71.37, H 4.54, 5.21, 4.71.

Verreibt man die blaue Verbindung mit etwas Natronlauge und fügt dann Alkohol hinzu, so zeigt die Lösung zuerst blaue Fluoreszenz, die aber bald verschwindet. Aus der hinterbleibenden gelbbraunen Lösung fällt Salzsäure ein schmutzig gefärbtes Produkt.

Äthylkohlenensäureester des Oxy-7-cumarins.

Wird aus Umbelliferon wie die oben beschriebene Methylverbindung dargestellt. Läßt sich aus Alkohol oder Petroläther umkristallisieren. Nadeln, die bei 98° schmelzen.

0.1589 g Sbst.: 0.3585 g CO_2 , 0.0657 g H_2O .

$C_{12}H_{10}O_5$. Ber. C 61.52, H 4.31. Gef. C 61.53, H 4.62.

Äthylkohlenensäureester des Oxy-7-brom-3-cumarins.

Der Umbelliferon-ester läßt sich merkwürdigerweise bei weitem nicht so leicht bromieren wie die eingangs beschriebene Methylverbindung. In Chloroform-Lösung konnten wir z. B. den Eintritt des Halogens nicht erzwingen. Nach Karrer, Glattfelder und Widmer¹⁴⁾ nimmt, im Gegensatz hierzu, die Acetylverbindung das Brom leicht auf.

2.34 g Umbelliferon löst man in 15 ccm Eisessig, gibt 3 g kryst. Natriumacetat und 2.4 g Brom (50% Überschuß) hinzu und läßt 48 Stdn. stehen. Zwischendurch erwärmt man mehrmals auf etwa 60°. Ein großer Teil des Reaktionsproduktes scheidet sich aus, den Rest gewinnt man durch allmähliche Zugabe von Wasser. Zur Reinigung verreibt man das Rohprodukt mit Alkohol zu einem dicken Brei, saugt scharf ab und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol um. Nadeln vom Schmp. 132°. Ausbeute 55% der Theorie. In Eisessig ziemlich leicht, in Alkohol und Benzol mittelmäßig, in Benzin schwer löslich.

0.1110 g Sbst.: 0.0674 g AgBr. — $C_{12}H_9O_5Br$. Ber. Br 25.54. Gef. Br 25.84.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. So wie die oben beschriebene 4-Methylverbindung — durch Kochen mit Sodalaug — läßt sich der Ester des Brom-umbelliferons nicht in Oxy-cumaron überführen. Dagegen läßt er sich leicht in die schon von Karrer und seinen Mitarbeitern¹⁵⁾ beschriebene Oxy-6-cumarilsäure-2 umwandeln: Die mit Alkohol angefeuchtete Bromverbindung wird mit 5 Vol.-Th. 50-proz. Kalilauge 3 Min. gekocht, die Lösung mit Wasser verdünnt, angesäuert und die sich ausscheidende Säure durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt. Ausbeute

¹⁴⁾ a. a. O. ¹⁵⁾ a. a. O.

88% d. Th. Den Zersetzungspunkt der Säure fanden wir bei 264° (Karrer: 234–236°); im übrigen können wir die früheren Angaben über sie bestätigen.

Oxy-7-brom-3-cumarin wird aus dem Äthylkohensäureester durch längeres Kochen mit 10-proz. Natriumacetat-Lösung gewonnen. Krystallisiert aus Wasser in Nadeln, die bei 242° unter Zersetzung schmelzen. In Benzol und Benzin schwer löslich, leicht in Alkohol und Eisessig.

0.1162 g Subst.: 0.0830 g AgBr. — $C_9H_6O_3Br$. Ber. Br 30.15. Gef. Br 30.36.

Die alkalischen Lösungen der freien Oxyverbindung zeigen gelbgrüne Fluoreszenz, die in konz. Schwefelsäure blaue.

Äthylkohensäureester des Methyl-4-oxy-6-cumarins.

Darstellung wie die der isomeren Verbindung. Krystallisiert aus Alkohol in Nadeln. Schmp. 134°.

0.1228 g Subst.: 0.2811 g CO_2 , 0.0530 g H_2O .

$C_{13}H_{12}O_5$. Ber. C 62.88, H 4.87. Gef. C 62.43, H 4.84.

Die Addition von Brom in 3.4-Stellung oder die Substitution in 3-Stellung ist uns leider nicht gelungen. Läßt man die mit Brom versetzte Eisessig- oder Chloroform-Lösung 3 Tage stehen und dunstet dann das Lösungsmittel ab, so erhält man die Ausgangsverbindung zurück. Nach 6-stdg. Erhitzen im Rohr bei 100° enthielt das Reaktionsprodukt 1% Brom. Wählt man größere Brom-Konzentration oder höhere Temperatur, so tritt Substitution im Benzolkern ein. Die Acetylverbindung verhält sich ähnlich.

193. Max Bergmann, Hellmut Enßlin und Leonidas Zervas¹⁾: Über die Aldehyd-Verbindungen der Aminosäuren.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.]

(Eingegangen am 6. April 1925.)

Die Wechselwirkung zwischen Formaldehyd und Aminosäuren oder ihren Metallsalzen war seit Hugo Schiff²⁾ ziemlich häufig Gegenstand der Untersuchung. Dagegen hat man kohlenstoffreichere Aldehyde bisher kaum mit greifbarem Erfolg auf Aminosäuren oder ihre Salze zur Einwirkung gebracht. Die wenigen Autoren, welche bei ihren Untersuchungen diesen Gegenstand überhaupt berührt haben, benutzten für die Gewinnung von Aldehyd-aminosäure-metallsalzen, in welchen andere Aldehyde als Formaldehyd vorkommen, mehr oder weniger weite Umwege.

Nachdem O. Gerngroß³⁾ Verbindungen von *o*-Vanillin und *o*-Protocatechualdehyd mit dem Ester des Glycyl-glycins gewonnen hatte, lehrten H. Scheibler und P. Baumgarten⁴⁾ als erste die Gewinnung von *N*-Aryliden-glycin-metallsalzen. Sie spalteten dafür die entsprechenden Cyanaryl-glycinester, die selbst wieder mit Hilfe von Glycin-ester bereitet waren, mit einem Gemisch von Alkalihydroxyd und Alkaliäthylat in alkoholischer Lösung. Erst vor wenigen Monaten haben O. Gerngroß und E. Zühlke⁵⁾ gezeigt, daß man erheblich einfacher aus Mischungen von aromatischen

¹⁾ Mit Hrn. Dipl.-Ing. Enßlin habe ich die Versuche an den einfachen Aminosäuren durchgeführt. Hr. Zervas hat im Anschluß daran das Verhalten der Amino-dicarbonensäuren untersucht. Bergmann.

²⁾ A. 210, 114 [1881], 310, 26 [1899], 319, 59 und 287 [1901], 325, 348 [1902].

³⁾ Bio. Z. 108, 89 [1920]. ⁴⁾ B. 55, 1358 [1922]. ⁵⁾ B. 57, 1482 [1924].