

Für die Analyse löste man die Disäure aus 15 ccm Chloroform unter Einengen auf 4 ccm zu langen Prismen um, die bei 100° und 15 mm nichts verloren.

$C_{21}H_{24}O_4$ (340). Ber. C 74.10, H 7.06. Gef. C 73.68, H 7.02.

Die Di- γ -phenpropyl-malonsäure sintert, schnell erhitzt, bei 160° und schmilzt bei 165–166° unter Abgabe von Kohlendioxyd. Sie ist in Äther, Aceton, gewöhnlichem Alkohol leicht löslich, in Eisessig ziemlich leicht, schwer in heißem Benzol.

Bis-benzo- Δ^6 -suberen-1-on-2,2'-spiran.

1 g Di-phenpropyl-malonsäure wurde in 10 ccm Chloroform mit 2 g Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid verwandelt. Nach dem Vertreiben des Chloroforms und Oxychlorids im Vakuum bei 100° fügte man 0.1 g sublimiertes Eisenchlorid zu und steigerte die Temperatur langsam auf 150°. Dann destillierte man schnell im Vakuum aus einem Bade von 300° bis 350°. Das übergegangene gelbe Öl gab beim Anreiben mit Äther 0.015 bis 0.02 g Krystalle. Sie lösten sich schwer in Äther. Man krystallisierte sie aus absol. Alkohol zu feinen, gelblichen Nadeln um, die bei 142–144° schmolzen und bei 100° nichts verloren.

3.200 mg Sbst.: 9.648 mg CO_2 , 2.167 mg H_2O . — 1.81 mg Sbst.: 5.456 mg CO_2 , 1.237 mg H_2O .

$C_{21}H_{20}O_2$ (304). Ber. C 82.90, H 6.58. Gef. C 82.23, 82.21, H 7.50, 7.58.

Der zu hohe Wert für H ist wohl Analysenfehlern zuzuschreiben, zumal bei einem anderen Paar von Mikro-Analysen für H 6.93 und 6.8% gefunden wurden, bei allerdings schlechteren C-Werten.

Größere Ausbeuten an Spiran zu erhalten, gelang nicht, weder durch Nachbehandlung des öligen Anteils mit Eisenchlorid noch durch Kochen des Malonylchlorids mit Aluminiumchlorid in Petroläther.

408. Arno Müller: Zur Kenntnis der Bildung von Cumarinen aus Citronensäure und Phenolen.

(Eingegangen am 9. September 1925.)

4,7-Dimethyl-cumarin¹⁾ ist zuerst von Fries und Klostermann²⁾ nach der v.-Pechmannschen Methode aus *m*-Kresol und Acetessigester erhalten worden; in besserer Ausbeute später von Simonis und Harnisch³⁾.

Dasselbe Cumarin entsteht nun auch direkt aus der Citronensäure, *m*-Kresol und Schwefelsäure, wie zufällig bei Versuchen, deren Ziel in anderer Richtung lag, beobachtet wurde. Diese Reaktion bildet also gewissermaßen ein Analogon zu der Feststellung von Wittenberg⁴⁾, der aus Resorcin und Citronensäure das von ihm benannte „Resocyanin“ synthetisierte, welches aber später durch richtige Verfolgung des Reaktionsmechanismus durch v. Pechmann und Burton⁵⁾ als 4-Methyl-umbelliferon erkannt wurde, und das durch Kondensation eines Zerfallsproduktes der Citronensäure, nämlich Aceton-dicarbonensäure, mittels Resorcins zunächst die Umbelliferon-essigsäure ergab, die beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter CO_2 -Abspaltung glatt in 4-Methyl-umbelliferon überging.

¹⁾ In der Literatur des öfteren als 2,4-Dimethyl-cumarin bezeichnet.

²⁾ B. **39**, 871 [1906]. ³⁾ Harnisch, Dissertat., Berlin-Univ. 1911.

⁴⁾ J. pr. [2] **24**, 125 [1884]. ⁵⁾ A. **261**, 153 [1891].

Die günstigste Ausbeute zur Darstellung von 4.7-Dimethyl-cumarin aus Citronensäure und *m*-Kresol wurde bei meinen Versuchen unter Anwendung von Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1.84 in der Wärme erzielt. Schwächere Schwefelsäure, etwa 73-proz. oder 10-proz. Oleum, lieferten Schmierer bzw. wesentlich geringere Ausbeuten. Bedeutend schlechtere Ergebnisse zeitigten die Isomeren *o*- und *p*-Kresol. Der reaktionsfördernde Einfluß der *meta*-substituierten Methylgruppe ist also hier ebenso merkbar wie bei der Bildung von Alkyl-cumarinen nach der v.-Pechmannschen-Methode.

Allerdings sind auch die Ausbeuten an 4.7-Dimethyl-cumarin bei der direkten Vereinigung von Citronensäure und *m*-Kresol bedeutend geringer als nach der durch Simonis⁶⁾ modifizierten v.-Pechmannschen-Methode. Ferner entstehen neben den Dimethyl-cumarinen anscheinend dem Geruch nach auch cumaron-artige Verbindungen.

Ich habe deshalb die Frage des Reaktionsverlaufes noch etwas näher verfolgt, da auch in der Literatur durch v. Pechmann und Burton⁷⁾ bereits die Möglichkeit der direkten Bildung eines Cumarins aus Citronensäure und Schwefelsäure vermutet wurde, insofern als nach Cornelius und v. Pechmann⁸⁾ durch Kondensation zweier Moleküle Citronensäure bzw. Aceton-dicarbonsäure (I) das Phenol Orcin (II) entsteht. In der Tat beobachteten v. Pechmann und Burton⁹⁾ eine blaugrüne Fluoreszenz, als sie Aceton-dicarbonsäure längere Zeit mit konz. Schwefelsäure stehen ließen.

Obgleich nun die Lösungen des Umbelliferons und seiner Homologen in konz. Schwefelsäure diese Fluoreszenz-Erscheinungen zeigen, so schien mir jedoch diese lediglich aus obiger Beobachtung abgeleitete Folgerung einer Cumarin-Bildung recht zweifelhaft, weil das aus Orcin und Citronensäure bzw. Aceton-dicarbonsäure entstehende 4.5-Dimethyl-umbelliferon (V) der Literatur¹⁰⁾ nach in saurer wie auch alkalischer Lösung gar nicht zu Fluoreszenz-Erscheinungen neigt.

Zur Lösung dieser Frage mußte als erstes demnach der Einfluß der Schwefelsäure auf ein Gemisch von Orcin und Citronensäure genau studiert werden. Der bezügliche Versuch überraschte, als ein orangegelbes Kondensationsprodukt in reichlicher Ausbeute entstand. Dieses ließ sich bei der weiteren Behandlung mit Sodalösung und heißem Alkohol in eine im letzteren Solvens schwer lösliche, wenig gefärbte und eine leicht lösliche, intensiv farbige Verbindung zerlegen. Offenbar verlief also die Reaktion zur Hauptsache nach zwei Richtungen.

Da die in Alkohol schwer lösliche Substanz beim Erhitzen reichlich CO₂ abspaltete und ein Sublimat lieferte, das sich später als das gesuchte 4.5-Dimethyl-umbelliferon erwies, so war es sehr wahrscheinlich geworden, daß hiernach die noch unbekannte 5-Methyl-umbelliferon-essigsäure (IV) vorlag.

Zwecks Rekognoszierung wurde deshalb diese Säure nach einer einwandfreieren Methode aus einem Gemisch von Aceton-dicarbonsäure, Orcin und konz. Schwefelsäure bereitet, die nun alle Eigenschaften der obigen in Alkohol schwer löslichen Verbindung besaß und beim Erhitzen unter CO₂-Abspaltung in das 4.5-Dimethyl-umbelliferon überging.

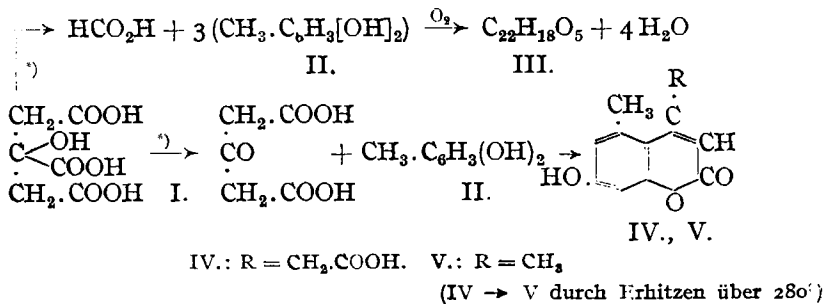
⁶⁾ B. 41, 830 [1908]. ⁷⁾ A. 261, 170 [1891]. ⁸⁾ B. 19, 1446 [1886].

⁹⁾ loc. cit. ¹⁰⁾ v. Pechmann und Cohen, B. 17, 2188 [1884].

Die Bildung von 5-Methyl-umbelliferon-essigsäure war also sicher gestellt; das 4.5-Dimethyl-umbelliferon konnte dagegen kaum entstehen, da die Abspaltung des Kohlendioxydes aus der 5-Methyl-umbelliferon-essigsäure erst bei einer verhältnismäßig hohen Temperatur vor sich ging. Es blieb somit nötig, jetzt Aufschluß über die Natur des beigemengten Farbstoffes zu bekommen.

Bei der Behandlung von Citronensäure mit Schwefelsäure entsteht nun als Spaltungsprodukt in reichlicher Menge Ameisensäure. Nencki¹¹⁾ verdanken wir die Feststellung, daß das Orcin sich unter dem Einfluß von Chlorzink mit Ameisensäure zu einem grün fluoreszierenden Farbstoff Orcin-aurin verbindet. Es schien daher so gut wie sicher, daß offenbar die aus der Citronensäure abgespaltete Ameisensäure sich mit dem Orcin zum Teil unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure in ein entsprechendes Leukaurin bzw. Aurin verwandelt. Zur Bestätigung dieser Anschauung wurde deshalb Orcin, Ameisensäure und konz. Schwefelsäure kurze Zeit auf 120–130° erhitzt und, wie zu erwarten, das Orcin-aurin erhalten, welches alle Eigenschaften des alkohol-löslichen Anteiles aus dem Orcin-Citronensäure-Kondensationsprodukt aufwies. Zugleich wird hierdurch die Beobachtung von Fresenius¹²⁾, daß Aurine aus der Vereinigung von Phenolen und Ameisensäure unter dem Einfluß von Schwefelsäure entstehen, bestätigt, was Gutassianz¹³⁾ verneinte.

Der Reaktionsmechanismus der Kondensation von Orcin mit Citronensäure unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure vollzieht sich im wesentlichen also folgendermaßen:



*) + H₂SO₄ (erhitzt auf 130°).

Die Erfahrungen, die beim Studium dieser Reaktionen gewonnen wurden, machten es immer unwahrscheinlicher, daß bei der direkten Einwirkung der Schwefelsäure auf Citronensäure das 4.5-Dimethyl-umbelliferon entstehen sollte. Diesbezügliche Versuche ergaben in geringer Menge einen grün fluoreszierenden Farbstoff, der die Eigenschaften des Orcin-aurins zeigte und zu einem noch kleineren Teile eine in Alkohol schwer lösliche Substanz, die in ihren Reaktionen mit der 5-Methyl-umbelliferon-essigsäure identisch sein dürfte. Die relativ große Beständigkeit letzterer Carbonsäure verhindert also in letzter Instanz die Bildung des 4.5-Dimethyl-umbelliferons.

Zusammenfassend muß daher gesagt werden, daß bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Citronensäure zweifelsohne kein 4.5-Dimethyl-

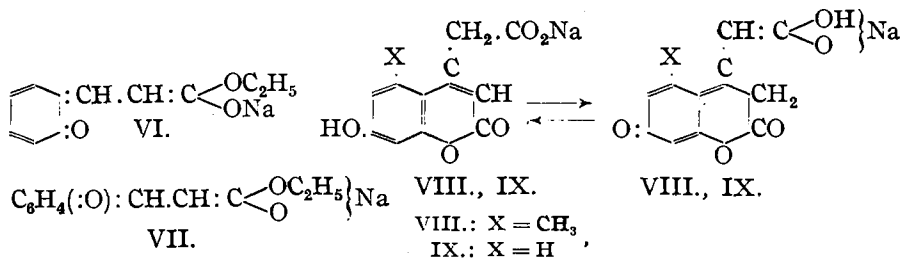
¹¹⁾ J. pr. [2] 25, 277.

¹²⁾ J. pr. [2] 5, 193.

¹³⁾ B. 11, 1179 [1878].

umbelliferon entsteht, sondern in geringer Menge Orcin-aurin und 5-Methyl-umbelliferon-essigsäure.

Die Eigenschaften der 5-Methyl-umbelliferon-essigsäure nötigen indes noch zu einer besonderen Bemerkung. Die alkalischen Lösungen dieser Säure besitzen eigenartigerweise eine intensiv gelbe Farbe. Eine konz. alkoholisch-ammoniakalische Silberlösung, mit dieser Carbonsäure versetzt, wird beim Kochen reduziert. Nun zeigt auch der an und für sich farblose *o*-Cumar-säure-äthylester nach Fries und Klostermann¹⁴⁾ dasselbe Verhalten, was damals bereits auf eine chinoide Umlagerung im Sinne A. Hantzschs gedeutet wurde. Das Natriumsalz des nach diesen Autoren formulierten *o*-Cumar-säure-äthylesters entspricht somit der Formel VI, die aber nach der modernen Auffassung besser nach Formel VII zu modifizieren wäre. Auch

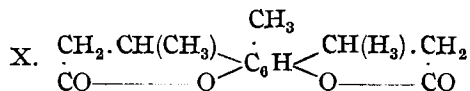


Jordan und Torpe¹⁵⁾ nehmen für die Salze der Cumarinsäure eine ortho-chinoide Gruppierung an.

Offenbar stehen aber auch die intensiv gelben Natriumsalze mit den farblosen im Gleichgewicht, so daß der 5-Methyl-umbelliferon-essigsäure (VIII) und Umbelliferon-essigsäure (IX) das obige Schema entspricht.

Auch hier wirkt der Einfluß der *meta*-ständigen Methylgruppe besonders sinnfällig. Exakt ließen sich derartige Gleichgewichte und Beweise besser durch ein Studium ihrer Absorptionsspektren im Ultraviolett gewinnen.

Zuletzt wurde versucht, ein dem von A. Hantzsch und Zürcher¹⁶⁾ dargestellten β -Dimethyl-benzo-di- $[\alpha$ -pyron] analoges Tolu-di- $[\beta$ -methyl- α -pyron] (X) aus einem Mol. Orcin und 2 Mol. Acetessigester darzustellen, was merkwürdigerweise nicht gelang. Auch mit überschüssiger



Aceton-dicarbonsäure, wobei eine dem Polycumarin entsprechende Carbonsäure zunächst entstehen sollte, verliefen die Versuche negativ. Der sonst bei der in Reaktion tretenden ersten Hydroxylgruppe des Phenols fördernde Einfluß des Methyls scheint also der zweiten gegenüber direkt reaktionshemmend zu wirken.

Beschreibung der Versuche.

Kondensation der isomeren Kresole mit Citronensäure.

m-Kresol: 50 g *m*-Kresol und 100 g feingepulverte, krystallwasserhaltige Citronensäure wurden mit 300 g Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84

¹⁴⁾ A. 362, 4 [1908].

¹⁵⁾ C. 1915, I 1311.

¹⁶⁾ B. 20, 1328 [1887].

verrührt, wobei Gelbfärbung und beträchtliche Erwärmung eintrat. Unter ständigem Rühren ließ man im Ölbad die Temperatur allmählich steigen. Obleich das Reaktionsgemisch bei etwa 110° erheblich schäumte, trat doch bald Beruhigung ein. Die Endtemperatur, die 130° betrug, wurde auch für die folgenden Versuche beibehalten, die ganze Operation dauerte 25 Minuten. In 800 ccm mit Eis gekühltem Wasser eingegossen, wurde die nach 24-stdg. Stehen ausgeschiedene krystallinische Substanz auf die Nutsche gebracht und mit kaltem Wasser säurefrei gewaschen, schließlich auf Ton getrocknet. Es konnten so 6.2 g einer in deutlichen Nadeln krystallisierenden und schmutzig grün gefärbten Verbindung erhalten werden, die durch einen stark anhaftenden cumaron- oder besser cyclohexanon-artigen Duft ausgezeichnet war. Dieser konnte auch besonders kräftig im Filtrat wahrgenommen werden. Letzteres gab übrigens nach dem Neutralisieren und Ausäthern weitere Mengen des krystallinischen Kondensationsproduktes, dem aber noch auffälliger die intensiv aromatisch duftende Beimengung anhaftete.

Die weitere Verarbeitung geschah nun so: Etwa 6 g des Rohproduktes wurden mit 2×150 ccm Petroläther (Sdp. 90–100°) heiß behandelt und vom Unlöslichen abfiltriert. Das Filtrat ließ nach dem Abkühlen die Verbindung in gut ausgeprägten, allerdings noch stark schmutziggrün gefärbten Nadeln ausscheiden, die nach Entfernung des Lösungsmittels mit 100 ccm Wasser ausgekocht wurden. Die zurückbleibenden, hellgelb gefärbten Krystalle ließen sich aus 30-proz. heißem Alkohol leicht umlösen. Das in rein weißen Nadeln resultierende Präparat schmolz bei 132° (korr.), was mit den Angaben für 4.7-Dimethyl-cumarin von Fries und Klostermann¹⁷⁾ übereinstimmt. Der von Perci¹⁸⁾ beobachtete höhere Schmelzpunkt dürfte auf einem Irrtum beruhen.

Citronensäure, nach v. Pechmann¹⁹⁾ entwässert, ergab unter gleichen Bedingungen 2.8 g Roh-Cumarin. Verdünnte Schwefelsäure, etwa 73-proz., lieferte Schmierer, und schließlich 10-proz. Oleum nur 1 g Ausbeute an Rohprodukt; der größte Teil des Phenols wurde hierbei sulfuriert.

p-Kresol: Aus 100 g Citronensäure, 50 g *p*-Kresol und 300 g Schwefelsäure von bekannter Konzentration wurden unter den bei *m*-Kresol beschriebenen Bedingungen etwa 5 g eines dunkel gefärbten, zähflüssigen Harzes gewonnen, das zwecks weiterer Verarbeitung in 150 ccm Äther gelöst und mit 5-proz. Natronlauge mehrere Male ausgeschüttelt wurde. Der ätherische Auszug hinterließ nach Entfernung des Lösungsmittels 1 g einer noch immer tiefdunkel gefärbten Substanz, die aus 50-proz. Alkohol, unter Zusatz von Tierkohle, wiederholt heiß umgelöst, geringe Mengen einer in Blättchen krystallisierenden Verbindung gewinnen ließ, die hinsichtlich ihres Schmelzpunktes mit dem von v. Pechmann und Duisberg²⁰⁾ aus *p*-Kresol und Acetessigester erhaltenen 4.6-Dimethyl-cumarin identisch ist.

o-Kresol: Dagegen konnten aus 50 g *o*-Kresol, 100 g Citronensäure und 300 g konz. Schwefelsäure unter bekannten Bedingungen wohl 0.6 g eines dunkelgefärbten, dickflüssigen Rohproduktes erhalten werden, welches aber in der weiteren Behandlung kein krystallinisches Endprodukt ergab.

¹⁷⁾ loc. cit.

¹⁸⁾ Dissertation, Berlin, Techn. Hochschule 1914 (Schmp. 136°).

¹⁹⁾ A. 261, 155. ²⁰⁾ B. 16, 2127 [1883].

Kondensation von Orcin mit Citronensäure.

50 g Citronensäure, 25 g kryst. Orcin und 150 g konz. Schwefelsäure wurden 30 Min. unter ständigem Rühren einer Temperatur von 110–130° ausgesetzt und danach in 300 ccm Eiswasser eingegossen. Der sofort in reichlicher Menge sich abscheidende, ziegelrote Niederschlag wurde nach eintägigem Stehen abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf der Tonscherbe getrocknet. Ausbeute ca. 40 g.

Zur weiteren Reinigung des Kondensationsproduktes bewährte sich folgende Methode: 20 g des Rohproduktes wurden in 300 ccm heiße, 10-proz. Sodalösung eingetragen, vom Unlöslichen abfiltriert und der Filtrückstand mit verd. Sodalösung nachgewaschen. Das tiefrotbraun gefärbte Filtrat ließ nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure einen körnigen, aber noch immer stark farbigen Niederschlag ausscheiden. Ausbeute etwa 17 g. Mit 200 ccm Alkohol eine Stunde gekocht, wurde nach dem Erkalten die ungelöst bleibende, rohe 5-Methyl-umbelliferon-essigsäure abgesaugt. Ausbeute ca. 10 g eines fahlgelben, geruch- und geschmacklosen Pulvers. Beträchtlich löslich in heißem Eisessig und reinem Nitrobenzol, wenig oder gar nicht löslich in den übrigen gebräuchlichsten Solvenzien. Schnell erhitzt, sintert das Produkt bei 215° und schmilzt bei etwa 250° unvollständig unter Abgabe von Kohlendioxyd. Bildung eines Sublimats bzw. Kondensats war deutlich erkennbar. Behufs Gewinnung des entsprechenden Cumarins wurde mittels Anschütz-Kolbens im Metallbade bei 300–330° bis zum Aufhören der CO₂-Entwicklung erhitzt und, unter Einschalten des Vakuums, mit freier Flamme das 4.5-Dimethyl-umbelliferon abdestilliert. Die Destillation erforderte einiges Geschick. Immerhin sind die Ausbeuten schlecht. Das stark orange-gelb gefärbte, sofort in der Vorlage krystallinisch erstarrende Destillat wurde aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt und die Verbindung in zarten, fast weißen Nadelchen erhalten. Das 4.5-Dimethyl-umbelliferon schmilzt in Übereinstimmung mit der Beobachtung von v. Pechmann und Cohen²¹⁾ bei 249°.

0.1500 g Sbst.: 0.3812 g CO₂, 0.0698 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₃. Ber. C 69.47, H 5.26. Gef. C 69.31, H 5.21.

Der stark gefärbte alkohol-lösliche Anteil des Kondensationsproduktes wurde durch Entfernung des Lösungsmittels zurückgewonnen und ließ sich durch wiederholte Umlösung aus heißem Eisessig an roten Nadeln gewinnen, die in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine rotbraune Farbvertiefung zeigten, in Schwefelsäure bzw. Eisessig grün fluorescierten, überhaupt in allen Eigenschaften mit dem von Nencki²²⁾ beschriebenen Orcin-aurin identisch waren.

Direkte Bildung von Orcin-Aurin.

Zwecks Gewinnung dieses Aurins wurden 2.5 g kryst. Orcin, 5 g 100-proz. Ameisensäure und 15 g konz. Schwefelsäure 20 Min. unter Rühren auf 110–130° erhitzt. Die zuerst auftretende reichliche Gasentwicklung ließ bald nach, das Gemisch war jetzt intensiv gelbrot gefärbt. In 100 ccm Wasser eingerührt, wurde nach dem Abfiltrieren und Trocknen des Niederschlages das Roh-Aurin in der Ausbeute von etwa 3 g erhalten. Die aus Eisessig krystallisierende braunrote Substanz entsprach in ihren Reaktionen völlig den Angaben von Nencki.

²¹⁾ B. 17, 2188[1884]. ²²⁾ Joccit.

5-Methyl-umbelliferon-essigsäure.

Käufliche Citronensäure wurde nach der Methode v. Pechmanns²³⁾ in Aceton-dicarbonensäure verwandelt. Die Ausbeute betrug aus 300 g Citronensäure etwa 80 g rohe Aceton-dicarbonensäure. Letztere Säure, in Wasser gelöst, gab mit Eisenchlorid eine tiefrotviolette, in alkoholischer Lösung dagegen eine weinrote Färbung.

18 g der so gewonnenen rohen Aceton-dicarbonensäure wurden mit 10 g Orcin innig verrieben und allmählich in 150 g konz. Schwefelsäure eingetragen. Es trat Erwärmung ein. Nach 1-tägigem Stehen in 500 ccm Wasser eingegossen, schied sich zunächst ein fahlgelber, voluminöser Niederschlag aus, der später körniger wurde. Nach dem Absaugen, Waschen mit reichlichen Mengen Wasser und Trocknen auf der Tonscherbe bei 50–60° betrug die Ausbeute 7 g. Fahlgelbes, geruchloses Pulver, das durch seine Schwerlöslichkeit in den meist gebräuchlichen Lösungsmitteln charakterisiert ist. Beträchtlich löslich dagegen in heißem Nitrobenzol, woraus es nach mehrmaliger Umlösung in kleinen verfilzten Nadelchen krystallisiert, die, schnell erhitzt, unter starker Gasentwicklung bei 267–268° glatt schmolzen.

0.504 g des Rohproduktes ließen sich mit n'_{10} -Natronlauge titrieren und verbrauchten 22.6 ccm dieser Normallösung, was einer Menge von 0.5238 g Methyl-umbelliferon-essigsäure entsprechen würde.

In 10-proz. Sodalösung trat glatte goldgelbe Lösung ein, die nach dem Ansäuern die ursprüngliche Carbonsäure wieder ausfallen ließ. Alkoholische Lösungen derselben wurden durch Eisenchlorid braun gefärbt.

0.1340 g Subst.: 0.3010 g CO₂, 0.0500 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₅. Ber. C 61.54, H 4.27. Gef. C 61.26, H 4.18.

In bereits beschriebener Weise konnte schließlich im Anschütz-Kolben das bei 249–250° schmelzende 4,5-Dimethyl-umbelliferon, jedoch auch nur in schlechter Ausbeute, erhalten werden.

4,5-Dimethyl-umbelliferon

ließ sich am besten folgendermaßen herstellen: 7 g Orcin, 15 g Acetessigester, frisch destilliert und 100 g Schwefelsäure, etwa 73–75-proz., wurden 45 Min. bei einer Temperatur von 75–80° erwärmt und des öfteren geschwenkt, wobei reichlich Gasentwicklung eintrat. Das rotbraun gefärbte Reaktionsgemisch ließ bereits während des Abkühlens reichliche Mengen kleiner Nadeln des Kondensationsproduktes abscheiden, und nach einigen Stunden war der Kolbeninhalt völlig zu einem Krystallbrei erstarrt. Dieser wurde nach 1-tägigem Stehen in 400 ccm Wasser eingegossen und mit demselben Lösungsmittel auf der Nutsche sorgfältig ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 7.3 g. Die Reinigung des Rohproduktes ließ sich bequem durch Umlösen aus der 15–20-fachen Menge heißem Alkohol durchführen. Das 4,5-Dimethyl-umbelliferon schmolz in Übereinstimmung mit den Angaben von v. Pechmann und Cohen²⁴⁾ glatt bei 249°.

Umbelliferon-essigsäure.

Nach den Angaben von v. Pechmann und Burton²⁵⁾ wurden 5 g Resorcin mit 9 g roher Aceton-dicarbonensäure innig verrieben und in 50 g konz. Schwefelsäure eingetragen. Nach kurzer Zeit kamen bereits

²³⁾ A. 261, 152.

²⁴⁾ loc. cit.

²⁵⁾ A. 261, 167.

beträchtliche Mengen der gebildeten Umbelliferon-essigsäure zur Abscheidung. Das krystallinisch erstarrte Gemisch wurde einen Tag sich selbst überlassen und dann in 200 ccm Wasser eingegossen. Die ersten Mengen erzeugten klare Lösung von prachtvoll blaugrüner Fluorescenz, später schied sich die Carbonsäure als körniger, fast weißer Niederschlag ab. Da derselbe in Wasser beträchtlich löslich ist, wurde in Eiswasser abgekühlt, der Niederschlag abgesaugt und wiederholt mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, zuletzt auf Ton bei 60° getrocknet. Ausbeute 4 g. Die aus Alkohol umkrystallisierte Umbelliferon-essigsäure gab, in Natriumcarbonat-Lösung gelöst, nur eine sehr schwache Gelbfärbung. Alle übrigen von den oben genannten Autoren gemachten Beobachtungen konnten bestätigt werden.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Citronensäure.

100 g gepulverte Citronensäure wurden mit 300 g konz. Schwefelsäure im Ölbad 1 Stde. unter Rühren bei 130° erhitzt und danach in 500 ccm Wasser eingegossen. Die wäßrige Lösung, erschöpfend mit Äther extrahiert, dürfte außer gebildeter Aceton-dicarbonensäure und Ameisensäure nennenswerte Mengen anderer Reaktionsprodukte kaum noch enthalten haben. Die gelbe, grün fluoreszierende Lösung hinterließ nach Entfernung des Lösungsmittels 0.9 g eines äußerst dickflüssigen, gelbgrünen Öles, das nach kurzer Zeit mit reichlichen Mengen fester Substanz durchsetzt war. Mit heißem Alkohol behandelt, ging der größte Teil hiervon als Farbstoff in Lösung, während der feste Körper ungelöst zurückblieb und eine Probe von diesem, schnell erhitzt, bei 258—260° unter deutlicher Gasentwicklung schmolz. Die alkoholische Lösung, die den Farbstoff enthielt, zeichnete sich durch eine für das Orcin-aurin charakteristische Fluorescenz aus und gab mit Eisenchlorid eine braunrote Farbenreaktion.

Versuche zur Darstellung des Tolu-di-[β -methyl- α -pyrons].

a) Aus Orcin und Acetessigester: 7 g kryst. Orcin 30 g Acetessigester, 150 g konz. Schwefelsäure wurden gemischt, wobei Erwärmung auf etwa 80° eintrat. Nach 4 Tagen wurde das Reaktionsgemisch in die 3-fache Menge Wasser eingerührt, der ausgeschiedene Niederschlag auf der Saugnutsche mit Wasser ausgewaschen und wie üblich getrocknet. Ausbeute 9 g. Das Produkt schmolz bei 249—250°, war also fast reines 4.5-Dimethylumbelliferon.

Ein weiterer Ansatz mit denselben Mengen, aber unter Anwendung von 73-proz. Schwefelsäure und $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen bei 75—80°, wobei nach dieser Zeit noch 10 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt wurden, ergab 9.5 g Ausbeute an Reaktionsprodukt, das hinsichtlich seines Schmelzpunktes mit dem 4.5-Dimethylumbelliferon identisch war.

b) Aus Orcin und Acetondicarbonensäure: In 150 g konz. Schwefelsäure wurde ein Gemisch von 5 g kryst. Orcin und 20 g roher Aceton-dicarbonensäure eingetragen und nach 24 Stdn. in 500 ccm Wasser eingegossen. Der fast weiße, voluminöse Niederschlag wurde auf der Nutsche mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 3.0 g. Das Präparat schmolz, schnell erhitzt, bei 245—250° unter Gasentwicklung und löste sich restlos mit tiefgelber Farbe in 10-proz. Sodalösung.

0.5032 g dieser Substanz verbrauchten bis zur Neutralisation 22.8 ccm n_{10} -Natronlauge, was einer Menge von 0.5335 g 5-Methylumbelliferon-essigsäure entspräche.

Schönebeck-Elbe, Wissenschaftl. Laborat. d. Gebr. Allendorff, G. m. b. H., Abt. Synthet. Riechstoffe.