

343. N. M. Shah und R. C. Shah: Kondensation α -substituierter Acetessigester mit Phenolen, I.-Mitteil.: Die Pechmannsche Reaktion mit α -Acetyl-glutarsäure-äthylester.

[Aus d. chem. Laboratorien d. Karnatak College, Dharwar, d. Madhavlal Ranchhodlal Science Institute, Gujarat College, Ahmedabad, und d. Ismail College, Andheri, Bombay, Indien.]

(Eingegangen am 29. August 1938.)

Die Kondensation von β -Ketonsäure-estern mit Phenolen ist in vergangenen Jahren Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen durch zahlreiche Forscher gewesen¹⁾. Eine Reihe von β -Ketonsäure-estern wie Acetessigester und seine α -substituierten Derivate, α -Benzoyl- β -phenyl-propionsäure-äthylester, Acetondicarbonsäure-ester und verschiedene andere konnten mehr oder weniger leicht mit Phenolen in Gegenwart von Schwefelsäure (Pechmann-Reaktion) oder ähnlichen Kondensationsmitteln zu Benzo- α -pyronen oder Cumarinderivaten kondensiert werden. In einigen Fällen gab der Übergang zum Phosphorperoxyd als Kondensationsmittel (Simonis-Reaktion) Anlaß zur Entstehung der isomeren Benzo- γ -pyrone oder Chromone.

Man kann wohl allgemein sagen, daß der Kondensationsverlauf von 3 Faktoren abhängig ist: 1) von der Natur des Phenols, 2) des β -Ketonsäure-esters und 3) des Kondensationsmittels. In Gegenwart von Schwefelsäure leicht reagierende Phenole wie Resorcin, Orcin, Pyrogallol, Phloroglucin und α -Naphthol geben auch nach der Simonis-Reaktion Cumarine. Phenole, welche in Gegenwart von Schwefelsäure entweder keine Cumarine oder nur geringe Ausbeuten davon liefern, geben bei der Simonis-Reaktion Chromone. Schwefelsäure als Kondensationsmittel führt, wenn eine Reaktion eintritt, immer zu Cumarinen. Phosphorperoxyd ist das einzige Kondensationsmittel, das Chromone entstehen läßt. Goodall und Robertson²⁾ haben kürzlich gezeigt, daß Phosphoroxchlorid im allgemeinen wie Phosphorperoxyd wirkt.

Bei der Kondensation von Phenolen mit Acetessigestern spielt der α -Substituent im Acetessigestermolekül eine wichtige Rolle. Die hauptsächlich benutzten Substituenten sind Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Allyl sowie Phenyl und Benzyl. Die Ergebnisse, die im Schrifttum niedergelegt sind, können wie folgt zusammengefaßt werden:

1) Pechmann-Reaktion. Leicht reagierende Phenole wie Resorcin, Orcin, Pyrogallol, Phloroglucin und α -Naphthol liefern unabhängig vom Substituenten des β -Ketonsäureesters mehr oder weniger leicht Cumarine³⁾. Beim *m*-Kresol gibt der unsubstituierte Acetessigester das Cumarin leicht; mit der Einführung von Methyl oder Äthyl nimmt die Ausbeute ab, und bei Einführung von Propyl gelingt die Reaktion nicht mehr⁴⁾. Mit weniger leicht reagierenden Phenolen wie Phenol selbst, *p*-Kresol, β -Naphthol, Hydrochinon u. a. gibt der unsubstituierte Acetessigester Cumarine in schlechter Ausbeute. Die Einführung einer Alkylgruppe beeinflusst die Cumarinbildung ungünstig, die Wirkung wächst mit der Größe der Alkylgruppe⁵⁾.

¹⁾ Pechmann u. Mitarbb., B. **16**, 2219 [1883]; **17**, 2187 [1884]; **32**, 3681 [1899]; **34**, 354 [1901]; Biginelli, Gazz. chim. Ital. **24** II, 492 [1894]; Jacobson u. Ghosh, Journ. chem. Soc. London **107**, 424, 959, 1051 [1915]; Dey, ebenda **107**, 1606 [1915]; Robertson u. Mitarbb., ebenda **1931**, 1255, 1877, 2426 u. folg. Arbb.; Chakravarti, Journ. Indian chem. Soc. **8**, 129, 407 [1931]; **12**, 536 [1935].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **1936**, 426.

³⁾ Robertson u. a., Journ. chem. Soc. London **1931**, 1255, 1877, 2426; Chakravarti, l. c.

⁴⁾ Robertson, Waters u. Jones, Journ. chem. Soc. London **1932**, 1681; Chakravarti, Journ. Indian chem. Soc. **9**, 32, 389 [1932].

⁵⁾ Robertson u. Sandrock, Journ. chem. Soc. London **1932**, 1180; Chakravarti, Journ. Indian chem. Soc. **9**, 31 [1932].

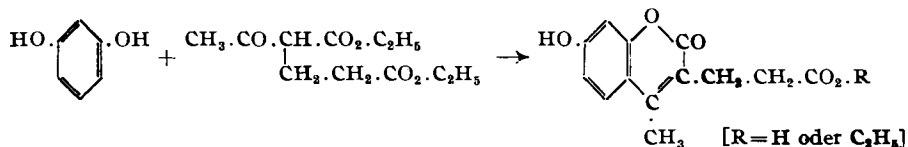
2) Simonis-Reaktion. Leicht reagierende Phenole liefern ausschließlich Cumarine⁸⁾. Die Ausbeuten nehmen mit dem Größerwerden des Alkylsubstituenten ab. Bei schwerer reagierenden Phenolen führt die Einführung von Methyl in die α -Stellung des Acetessigesters zur Chromonbildung; wird der Alkylsubstituent schwerer, so tritt keine Reaktion ein, oder es kann kein Reaktionsprodukt isoliert werden⁹⁾.

Über Versuche mit anderen Substituenten ist wenig bekannt. α -Chlor-acetessigester liefert sowohl in Gegenwart von Schwefelsäure als auch von Phosphorpentoxyd Cumarin⁷⁾. Ahmad und Desai⁸⁾ berichten über die Bildung von Cumarinen aus Phenolen und cyclischen β -Ketonsäure-estern. Sie finden, daß diese sich ähnlich verhalten wie Ester mit offenen Ketten. Ihren Ergebnissen ist zu entnehmen, daß die Wirkung des Ringes derjenigen der Methylgruppe vergleichbar ist.

Der Einfluß von Alkylsubstituenten, die $-\text{CO}_2 \cdot \text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ oder C_2H_5) oder andere negative Gruppen enthalten, ist ebenfalls wenig untersucht: Banerji⁹⁾, Dey und Sankaranarayanan¹⁰⁾ und Chakravarti¹¹⁾ führten Kondensationen mit Acetylbernsteinsäure-äthylester in Gegenwart von Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd aus und erhielten Cumarin-essigsäure-(3)-Derivate.

In vorliegender Untersuchung stellten wir uns die Aufgabe, die Wirkung der $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe in α -Stellung im Acetessigester-molekül bei der Pechmannschen Reaktion zu studieren und Cumarin-3-propionsäuren darzustellen.

α -Acetyl-glutarsäure-äthylester kondensiert sich mit Phenolen unter den Bedingungen der Pechmann-Reaktion; mit Resorcin erhält man so 7-Oxy-4-methyl-cumarin-propionsäure-(3) und ihren Äthylester.



Untersucht wurde das Verhalten einwertiger Phenole, des Phenols selbst, der drei isomeren Kresole, des α - und β -Naphthols, der zweiwertigen Phenole Resorcin, Brenzcatechin, Orcin und Hydrochinon und der dreiwertigen Pyrogallol und Phloroglucin sowie anderer phenolischer Substanzen mit negativen Substituenten, nämlich Resacetophenon, β -Resorcylsäure und Gallussäure. Die Reaktion gelang am besten mit Phenolen, die in *m*-Stellung substituiert sind, und mit α -Naphthol. Phenol und *o*-Kresol, β -Naphthol, Brenzcatechin, Hydrochinon, Resacetophenon, β -Resorcylsäure und Gallussäure kondensierten überhaupt nicht. *p*-Kresol gab eine befriedigende Ausbeute.

Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt erstens, daß die Klassifizierung der Phenole hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit mit β -Ketonsäure-estern bei der Pechmann-Reaktion auch für die Umsetzung mit α -Acetyl-glutarsäure-ester gilt;

⁸⁾ Chakravarti, Journ. Indian chem. Soc. **9**, 389 [1932].

⁷⁾ Robertson u. Sandrock, Journ. chem. Soc. London **1932**, 1480.

⁸⁾ Proceed. Indian Acad. Sciences (A) **5**, 277 [1937].

⁹⁾ Journ. Indian chem. Soc. **8**, 777 [1931].

¹⁰⁾ Journ. Indian chem. Soc. **8**, 820 [1931].

¹¹⁾ Journ. Indian chem. Soc. **12**, 538 [1935].

2) während *m*- und *p*-Kresol sich mit *α*-Propyl-acetessigester nicht kondensieren¹²⁾, tun sie dies leicht mit *α*-Acetyl-glutarsäure-äthylester. Mit *α*-Äthyl-acetessigester liefern diese Phenole nur geringe Ausbeuten¹³⁾, befriedigende dagegen mit *α*-Acetyl-glutarsäure-ester. Dieser ist also reaktionsfähiger als *α*-Äthyl- und *α*-Propyl-acetessigester. Der hemmende Einfluß der *α*-substituierten $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe im Acetessigestermolekül ist also trotz ihres größeren Gewichts geringer als derjenige der *α*-Äthyl- oder *α*-Propyl-Gruppe. Die erhöhte Reaktionsfähigkeit wird der $-\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe in der Alkylkette zuzuschreiben sein, die wahrscheinlich den Enolisierungsgrad des Esters erhöht.

Während Cumarin-4-essigsäuren schon lange bekannt sind¹⁴⁾, sind Cumarin-3-essigsäuren erst vor kurzem von Banerji, von Dey und Sankaranarayanan sowie von Chakravarti¹⁵⁾ erhalten worden. Cumarin-3-propionsäuren wurden in vorliegender Arbeit zum erstenmal gewonnen. Sie lassen sich nur schwer decarboxylieren; in dieser Hinsicht sind sie bemerkenswert beständiger als die entsprechenden 3-Essigsäuren.

Beschreibung der Versuche.

α-Acetyl-glutarsäure-äthylester: Bei der Darstellung der zu dieser Arbeit benötigten größeren Mengen des Esters lieferte die folgende Abänderung¹⁶⁾ der Methode von Perkin und Simonsen¹⁷⁾ eine bessere Ausbeute: Eine Lösung von 23 g Natrium in 400 ccm absol. Alkohol wurde langsam mit 260 g Acetessigester (2 Mol) versetzt, dann wurden 136 g β -Chlor-propionsäure-ester (1 Mol) zugegeben. Das Gemisch blieb über Nacht stehen. Hierauf wurde etwa 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei die Reaktion nicht alkalisch werden durfte. Das ausgefallene Natriumchlorid wurde entfernt und die Flüssigkeit unter vermindertem Druck fraktioniert, wobei etwa 100 g Acetessigester wiedergewonnen und etwa 190 g *α*-Acetyl-glutarsäure-äthylester vom Sdp._{15–20} 156–160° erhalten wurden.

7-Oxy-4-methyl-cumarin-propionsäure-(3).

Unter starkem Schütteln und Kühlung wurden 20 ccm kalte konz. Schwefelsäure langsam einem auf 0° abgekühlten Gemisch von 3 g Resorcin (1 Mol.) und 6 g *α*-Acetyl-glutarsäure-ester zugefügt. Die erhaltene braune Flüssigkeit blieb über Nacht stehen. Am andern Tag hatten sich Nadelbüschel an den Gefäßwänden abgeschieden. Die Krystalle (0.5 g vom Schmp. 224°) erwiesen sich als die weiter unten beschriebene 7-Oxy-4-methyl-cumarin-propionsäure-(3), die durch partielle Hydrolyse während der Kondensation entstanden war.

Das schwefelsaure Filtrat schied beim Einrühren in Wasser eine pastenartige Masse ab, die beim Waschen mit Wasser allmählich wachsartig wurde.

¹²⁾ Chakravarti, Journ. Indian chem. Soc. **9**, 390 [1932].

¹³⁾ Chakravarti, l. c.

¹⁴⁾ Dey, Journ. chem. Soc. London **107**, 1606 [1915].

¹⁵⁾ l. c.

¹⁶⁾ vergl. d. Verfahren von H. Leuchs, B. **44**, 1507 [1911].

¹⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **91**, 1740 [1907].

Sie krystallisierte aus verd. Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmp. 124°. Ausb. 5 g. Der 7-Oxy-4-methyl-cumarin-propionsäure-(3)-äthylester löst sich in Alkalien mit der für 7-Oxy-cumarin-Derivate charakteristischen blauen Fluoreszenz.



Das Acetylderivat kommt aus Alkohol in rhombischen Tafeln vom Schmp. 113°.



Das Benzoylderivat bildet aus Alkohol strahlenförmig angeordnete lange Nadeln. Schmp. 84°.

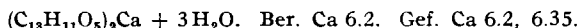


Verseifung des Äthylesters: 1) 2 g des Esters vom Schmp. 124° wurden 15 Min. mit 40 ccm 2-n. Natronlauge gekocht. Nach dem Erkalten und Ansäuern wurde die abgeschiedene Säure aus verd. Alkohol umkrystallisiert: Nadeln, Schmp. 224°. Keine Schmelzpunktserniedrigung mit dem bei der Kondensation bereits erhaltenen Anteil der Säure. Die Säure löst sich in Alkalien mit der den 7-Oxy-cumarin-Derivaten eigenen, leuchtend blauen Fluoreszenz.

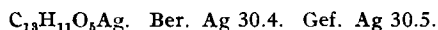
$C_{13}H_{14}O_6 + 2H_2O.$ Ber. C 54.9, H 5.6, H_2O 12.7. Gef. C 55.3, H 5.7, H_2O 12.2 (Verlust bei 110°).

2) Die Hydrolyse konnte auch durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 30 ccm verd. Schwefelsäure (1 : 2) erreicht werden.

Calciumsalz: Kleine Nadeln aus kochendem Wasser.



Silbersalz: Dünne Nadeln.



Acetylderivat: Feine Nadeln aus Alkohol. Schmp. 195—196°.



Methoxysäure: Entsteht beim Methylieren der Säure in der Kälte oder beim Methylieren des Esters bei gewöhnlicher Temperatur. Federartige Krystalle aus verd. Alkohol. Schmp. 172—173°.



2.4-Dimethoxy- β -methyl- α -[α -carboxy-äthyl]-zimtsäure.

Eine Lösung von 1 g 7-Oxy-4-methyl-cumarin-propionsäure-(3) in überschüss. 20-proz. Natronlauge wurde unter Schütteln langsam mit Dimethylsulfat versetzt. Das Gemisch wurde etwa 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, der Zusatz von Natronlauge und Dimethylsulfat fortgesetzt, wobei die Reaktion immer stark alkalisch blieb. Dann wurde abgekühlt, angesäuert und mit Äther ausgezogen. Nach Entfernung des Äthers wurde der Rückstand etwa $\frac{1}{2}$ Stde. mit 10-proz. alkohol. Natronlauge erhitzt, die Lösung eingeeengt und angesäuert. Langsam trat Trübung ein, und über Nacht erstarrte das Ganze. Der feste Körper wurde getrocknet und aus einem Gemisch von Äther und Petroläther umkrystallisiert. Seidengänzende Nadeln, Schmp. 152—153°. Löslich in heißem Wasser und in den gewöhn-

lichen organ. Lösungsmitteln, außer Benzol und Petroläther. Die Calcium- und Bariumsalze sind leicht löslich.

$C_{15}H_{18}O_6$. Ber. C 61.2, H 6.1, Äquiv.-Gew. 147. Gef. C 61.3, H 6.4, Äquiv.-Gew. 147.1 (Titration).

7.8-Dioxy-4-methyl-cumarin-propionsäure-(3).

Ein Gemisch von 3 g Pyrogallol (1 Mol.) und 5.5 g α -Acetyl-glutarsäure-äthylester wurde unter Wasserkühlung mit 30 ccm 78-proz. Schwefelsäure in kleinen Anteilen versetzt. Die tiefrot gewordene Flüssigkeit wurde nach Stehenlassen über Nacht in Eiswasser eingerührt, wobei kein Niederschlag entstand. Eine kleine Menge, die sich langsam vermehrte, konnte durch Kratzen der Becherglaswände gewonnen werden. Ausb. 3 g lange Nadeln aus verd. Alkohol oder Aceton. Der entsprechende Ester konnte nicht isoliert werden; gleichzeitig mit der Kondensation erfolgte also Hydrolyse. Die Säure ist löslich in heißem Wasser und in organ. Lösungsmitteln, ausgenommen Essigester und Petroläther. In Alkali löst sie sich mit orange-gelber Farbe.

$C_{15}H_{18}O_6 + H_2O$. Ber. C 55.6, H 5.0, H_2O 6.4. Gef. C 56.1, H 5.2, H_2O 6.0 (Verlust bei 125°).

Acetylderivat: Kommt aus Alkohol und etwas Wasser in rhombischen Kristallen. Schmp. 182°.

$C_{17}H_{16}O_8$. Ber. C 58.6, H 4.6. Gef. C 58.8, H 5.1.

Methyläther: Mittels Dimethylsulfats in der Kälte dargestellt. Bildet aus verd. Alkohol Kristalle vom Schmp. 207—208°.

$C_{16}H_{16}O_6$. Ber. C 61.6, H 5.5. Gef. C 61.3, 61.9, H 5.7, 5.7.

Äthylester: Nach der Methode von Fischer-Speier bereitet. Nadeln vom Schmp. 157°.

$C_{15}H_{18}O_6$. Ber. C 61.6, H 5.5. Gef. C 61.6, H 5.7.

2.3.4-Trimethoxy- β -methyl- α -[α -carboxy-äthyl]-zimtsäure.

1.25 g 7.8-Dioxy-4-methyl-cumarin-propionsäure-(3) wurden in möglichst wenig Aceton gelöst und zuerst mit Dimethylsulfat, dann mit 20-proz. Kalilauge unter gutem Schütteln versetzt. Während etwa 1-stdg. Erhitzens auf dem Wasserbade wurden weitere Mengen Kalilauge und Dimethylsulfat in 2—3 Proben zugefügt und darauf geachtet, daß das Gemisch alkalisch blieb. Nach dem Abkühlen und Ansäuern zog man mit Äther aus, behandelte die ätherische Lösung mit 10-proz. Sodalösung und säuerte die abgetrennte alkalische Schicht an, wobei sich ein Öl abschied, das erstarrte. Aus einem Gemisch von Äther und Petroläther umkrystallisiert, erwies sich der Stoff als Methoxy-Derivat der ursprünglichen Cumarin-propionsäure. Schmp. und Misch-Schmp. 208—210°. Die Mutterlauge, die nach Entfernung der beschriebenen Substanz verblieb, lieferte beim Aufbewahren einen öligen Rückstand, der mit Natronlauge behandelt wurde. Beim Ansäuern erhielt man die Zimtsäure, die aus Äther-Petroläther krystallisierte. Schmp. 146—147°.

$C_{16}H_{20}O_7$. Ber. C 59.3, H 6.2. Gef. C 59.2, H 6.3.

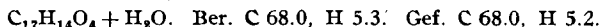
4-Methyl- α -naphtho-pyron-propionsäure-(3).

Zu einem eisgekühlten Gemisch von 3.6 g α -Naphthol und 5.75 g α -Acetyl-glutarsäure-ester wurden langsam 20 ccm kalte konz. Schwefel-

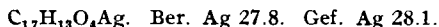
säure gegeben. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. war der Ansatz unter Bildung kleiner Nadeln fest geworden. Nach dem Aufbewahren über Nacht wurde in Wasser eingerührt und der so erhaltene Äthylester aus Methanol umkrystallisiert. Ausb. 2 g Nadeln vom Schmp. 155° .



Verseifung des Äthylesters: 0.5 g Ester wurden mit 40 ccm 4-n. Natronlauge (Überschuß) etwa $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht, wobei die Substanz vollständig in Lösung ging. Beim Ansäuern der filtrierten Flüssigkeit fiel die Säure aus. Lange Nadeln aus Methanol. Schmp. 230° .



Silbersalz: In üblicher Weise dargestellt.



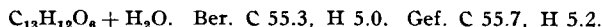
Calciumsalz: Dünne Nadeln aus kochendem Wasser.



4-Methyl- α -naphtho-pyron-propionsäure-(3) kann direkt erhalten werden, wenn die Kondensation des α -Naphthols in Gegenwart von 78-proz. Schwefelsäure ausgeführt wird.

5.7-Dioxy-4-methyl-cumarin-propionsäure-(3).

Einem Gemisch von 2.8 g Phloroglucin und α -Acetyl-glutarsäureester wurden 20 ccm konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung zugefügt. Am anderen Tag wurde in kaltes Wasser eingerührt, der abgeschiedene Niederschlag mit verd. Natronlauge behandelt, Unlösliches abfiltriert und das Filtrat angesäuert. Langsam schied sich ein farbloser krystallisierter Stoff ab. Aus Wasser, worin er ziemlich schwer löslich ist, kommt er in schwach gelblichen, glänzenden Nadeln vom Schmp. $257\text{--}258^{\circ}$ (Zers.). Ausb. 2 g. Löslich in den üblichen organ. Lösungsmitteln, außer in Benzol.



Die Kondensation wurde 1) mit 78-proz. Schwefelsäure und 2) durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad wiederholt. In beiden Fällen wurde die gleiche Substanz erhalten; nach 2) war die Ausbeute unbefriedigend.

5-Oxy-4.7-dimethyl-cumarin-propionsäure-(3).

5 g Orcin und 8 g α -Acetyl-glutarsäure-äthylester wurden in Gegenwart von 25 ccm konz. Schwefelsäure kondensiert. Die Aufarbeitung erfolgte, wie voranstehend beschrieben. Das Reaktionsprodukt, kleine Nadeln aus verd. Alkohol vom Schmp. $160\text{--}230^{\circ}$, schien ein Gemisch von Ester und während der Kondensation durch Verseifung entstandener Säure zu sein. Bei der Behandlung mit Natriumbicarbonat-Lösung blieb der Äthylester ungelöst. Er wurde aus Äthylalkohol und dann aus Methanol umkrystallisiert: Silberweiße Nadeln vom Schmp. 165° .



Der in Natriumbicarbonat gelöste Teil fiel beim Ansäuern der Lösung als weißer Niederschlag aus. Aus verd. Alkohol umkrystallisiert: Schmp. $258\text{--}260^{\circ}$.



Säure und Ester lösen sich in Alkalien mit gelber Farbe ohne Fluoreszenz, entspr. dem Verhalten von 5-Oxy-cumarinen¹⁸⁾.

Kondensierte man nach dem Verfahren von Appel¹⁹⁾ mit Chlorwasserstoff, so erhielt man zwei schwer isolierbare Reaktionsprodukte. Durch wiederholte Kondensationen konnten kleine Mengen Ester und Säure gewonnen werden, die sich mit den nach der Schwefelsäure-Methode erhaltenen identisch erwiesen.

4.7-Dimethyl-cumarin-propionsäure-(3).

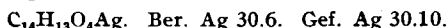
40 ccm 78-proz. Schwefelsäure fügte man vorsichtig einem Gemisch von 4.5 g *m*-Kresol und 9.5 g *α*-Acetyl-glutarsäure-ester zu und arbeitete in üblicher Weise auf. Das erhaltene Öl wurde mit verd. Natronlauge und mit Wasser gewaschen. Es entstand ein fester Körper, der, 2-mal aus Äthylalkohol umkrystallisiert, Nadeln vom Schmp. 160—162° bildete. Ausb. 2 g.



Calciumsalz: Weiße Nadeln aus kochendem Wasser.



Silbersalz: Amorphes Pulver.



Äthylester: Dargestellt nach dem Verfahren von Fischer-Speier. Rhombische Krystalle aus Alkohol. Schmp. 83.5°.

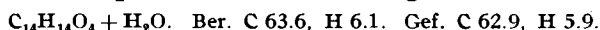


Bei der Verseifung entstand 4.7-Dimethyl-cumarin-carbonsäure-(3); Schmp. 160° bis 161°.

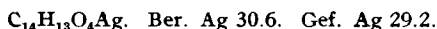
Die Kondensation von *m*-Kresol nach der Methode von Appel¹⁹⁾ mit Chlorwasserstoff mißlang.

4.6-Dimethyl-cumarin-propionsäure-(3).

4.5 g *p*-Kresol wurden mit 9.6 g *α*-Acetyl-glutarsäure-äthylester in entspr. Weise kondensiert. Der erhaltene feste Körper kam aus Eisessig in Prismen vom Schmp. 176—178°. Ausb. 1.5 g.



Silbersalz: Pulver.



Alle C,H-Bestimmungen waren Mikrobestimmungen, ausgeführt von Dr. A. Schoeller, Berlin, oder Dr. Hoppe, München.

Der eine von uns (N. M. S.) dankt der Universität Bombay für ein Forschungs-Stipendium.

¹⁸⁾ Collie u. Chrystall, Journ. chem. Soc. London **91**, 1804 [1907]; Dey, ebenda **107**, 1614, 1621 [1915].

¹⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **1935**, 1031.