

ALFRED ROEDIG und SIEGFRIED SCHÖDEL \*)

**3-Chlor-5-oxo-5.6.7.8-tetrahydro-cumarin  
aus Trichloracrolein und Dihydroresorcin**

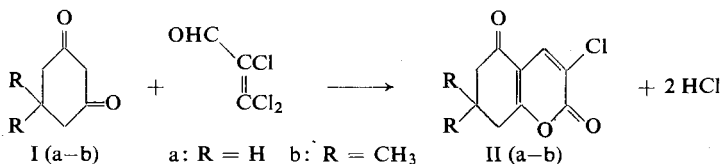
Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

(Eingegangen am 7. November 1957)

Die Konstitution des unter Abspaltung von 2 Moll. HCl aus Trichloracrolein und Dihydroresorcin entstehenden 3-Chlor-5-oxo-5.6.7.8-tetrahydro-cumarins (DT) wird aufgeklärt. Neben anderen Untersuchungen und IR-spektroskopischen Vergleichen ist seine Überführung in 4-Methoxy-cumaron-carbonsäure-(2), die auch aus 2-Hydroxy-6-methoxy-benzaldehyd und Brommalonester erhältlich ist, konstitutionsbeweisend. Der Verlauf der zum DT führenden Reaktion wird diskutiert und die Vermutung ausgesprochen, daß die übrigen anomalen Kondensationen des Trichloracroleins mit Methylenverbindungen ebenfalls in der Angliederung eines  $\alpha$ -Pyronringes bestehen.

Wie in der vorstehenden Mitteilung<sup>1)</sup> gezeigt wurde, kann sich Trichloracrolein, der einfachste Vertreter der perchlorierten, ungesättigten Aldehyde<sup>2)</sup>, mit einer Reihe von sehr reaktiven, cyclischen Methylenverbindungen „anomal“, d. h., unter Abspaltung von 2 Moll. HCl aus 1 Mol. Trichloracrolein und 1 Mol. der Methylenverbindung kondensieren. Wir haben uns zunächst am Beispiel des Dihydroresorcins, das besonders leicht mit Trichloracrolein anomal reagiert, um eine Aufklärung dieser eigenartigen Reaktion bemüht.

Nach unseren im folgenden näher geschilderten Untersuchungen besitzt das Kondensationsprodukt (DT) von Dihydroresorcin (Ia) und Trichloracrolein die Konstitution des 3-Chlor-5-oxo-5.6.7.8-tetrahydro-cumarins (IIa):



Grundsätzlich waren neben IIa noch 5 weitere Formeln in Betracht zu ziehen, die sich teils in der Stellung des Cl-Atoms, teils im Grundringsystem selbst oder in der Anordnung der CO-Gruppen unterscheiden, z. B. die Furanformel III und die  $\gamma$ -Pyronformel IV.

III ist mit einiger Sicherheit schon dadurch auszuschließen, daß sich im DT mit 1.2-Dianilino-äthan<sup>3)</sup> keine Aldehydgruppe nachweisen läßt. Aus dem gleichen Grunde kann auch keine einfache nucleophile Substitution der  $\beta$ -Chloratome des

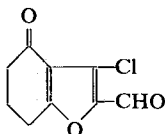
\*) Auszug aus der Dissertat. S. SCHÖDEL, Würzburg 1957.

1) A. ROEDIG und S. SCHÖDEL, Chem. Ber. **91**, 320 [1958], vorstehend.

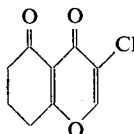
2) A. ROEDIG, G. MÄRKL und S. SCHÖDEL, Angew. Chem. **69**, 240 [1957].

3) H. W. WANZLICK und W. LÖCHEL, Chem. Ber. **86**, 1465 [1953].

Trichloracroleins eingetreten sein, wie sie bei dessen Umsetzung mit Anilin beobachtet worden ist<sup>4)</sup>.



III



IV

Von den beiden Carbonylgruppen des DT spricht nur die eine auf *p*-Nitrophenylhydrazin an (Va). Ebenso wird bei der Clemmensen-Reduktion nur eine Carbonylgruppe entfernt. In dem Reduktionsprodukt VI ist die Fähigkeit zur Hydrazonbildung verschwunden. Dies deutet auf den Einbau einer Carbonylgruppe in einen Pyronring hin. Tatsächlich vollzieht sich der Austausch eines Sauerstoffatoms gegen die Imino-Gruppe mit Ammoniumacetat in Eisessig am DT ebenso leicht wie bei anderen  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Pyronen<sup>5)</sup>. Der hohe Schmelzpunkt von 335° und die Schwerlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln weisen auf den Betaincharakter des so erhaltenen Pyridons VIIa hin. Da das Produkt gegenüber Säuren und Alkalien stabil ist, kann sich kein Ketimin gebildet haben. Mit Hydroxylamin bildet das Pyridon ein Monoxim (VIII), wofür nur eine außerhalb des Pyridonringes befindliche Ketogruppe verantwortlich sein kann<sup>6)</sup>. Mit Dimethylsulfat und Alkali läßt sich VIIa methylieren.

Außer IIa kann nur noch das Dimerderivat IIb in ein Pyridon VIIb übergeführt werden. Die Anwesenheit der 5-Ketogruppe scheint eine für die Pyridonbildung notwendige Voraussetzung zu sein, denn weder VI noch das früher beschriebene Kondensationsprodukt von Trichloracrolein mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Schmp. 158°)<sup>1)</sup> ist zu dieser Umwandlung befähigt. IIa und IIb ähneln in dieser Beziehung mehr den einfachen  $\alpha$ -Pyronen als den Cumarinen, die sich im allgemeinen nicht in die entsprechenden Pyridone verwandeln lassen<sup>7)</sup>.

Im Gegensatz zur Reaktion mit Ammoniumacetat werden bei der Behandlung des DT mit Anilin in Eisessig zwei Produkte gebildet (IXa und IXb). Da beide ein Monoxim (Xa bzw. Xb) geben, muß sich die Reaktion in beiden Fällen im Pyronkern abgespielt haben (Austausch des Ringsauerstoffs bzw. des Carbonylsauerstoffs).

Bekanntlich reagieren Pyrone nicht mit Phenylhydrazin, wohl aber unter bestimmten Voraussetzungen mit Hydroxylamin<sup>8)</sup>. Da DT mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Pyridin ein Dioxim (XI) bildet und Chromone im Gegensatz zu Cumarinen direkt

4) A. ROEDIG und H. J. BECKER, Liebigs Ann. Chem. **597**, 217 [1956].

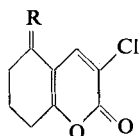
5) H. v. PECHMANN und W. WELSH, Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 2390 [1884]; J. A. LEBEN, ebenda **29**, 1678 [1896]; J. FRIED und R. C. ELDERFIELD, J. org. Chemistry **6**, 566 [1941]; K. HEYNS und G. VOGELANG, Chem. Ber. **87**, 1440 [1954]; H. STETTER und C. W. SCHELLHAMMER, ebenda **90**, 755 [1957].

6) S. u. a. H. MAIER-BODE, Das Pyridin und seine Derivate, Verlag W. Knapp, Halle 1934, S. 134.

7) R. GNEHM, Ber. dtsh. chem. Ges. **14**, 262 [1881].

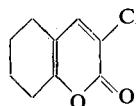
8) H. SIMONIS und S. ROSENBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 1232 [1914]; G. WITTIG und F. BANGERT, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 2636 [1925]; J. SCHMUTZ, R. HIRT und H. LAUENER, Helv. chim. Acta **35**, 1171 [1952].

oximierbar sein sollen<sup>9)</sup>, wurde anfangs die Struktur IV für das DT als wahrscheinlicher angesehen. Eine *peri*-Stellung der CO-Gruppen war jedoch mit *o*-Phenylendiamin nicht nachweisbar. Während 1,3-Diketone mit *o*-Phenylendiamin glatt an beiden CO-Gruppen unter Ringbildung reagieren<sup>10)</sup>, kam es mit DT lediglich zur Anilbildung (Vb). Ebenso wenig glückte bei dem Dioxim unserer Verbindung (XI) eine Anhydrierung, wie sie beim *syn*-Benzildioxim bei 200° ohne weiteres eintritt<sup>11)</sup>.

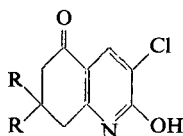
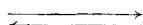
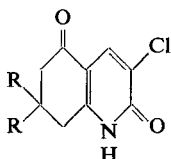


V (a-b)

a: R = N·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub>(*p*)  
b: R = N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH<sub>2</sub>(*o*)

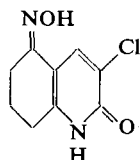


VI

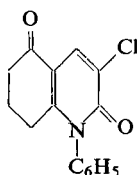


VII (a-b)

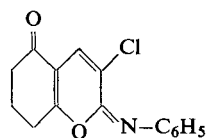
a: R = H    b: R = CH<sub>3</sub>



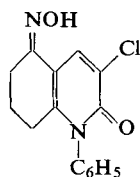
VIII



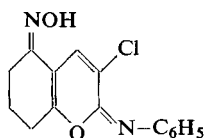
IXa



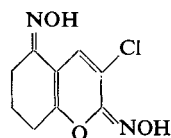
IXb



Xa



Xb



XI

Eine sichere Entscheidung zwischen den  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Pyronformeln II und IV mußte sich durch Alkaliabbau herbeiführen lassen. DT wird von 2 *n* NaOH unterhalb von 50° nicht angegriffen. Bei 100° entstehen geringe Mengen einer Verbindung C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>(OH) (XVd), die sich formal vom DT durch Austausch des Halogenatoms gegen eine Hydroxylgruppe ableitet.

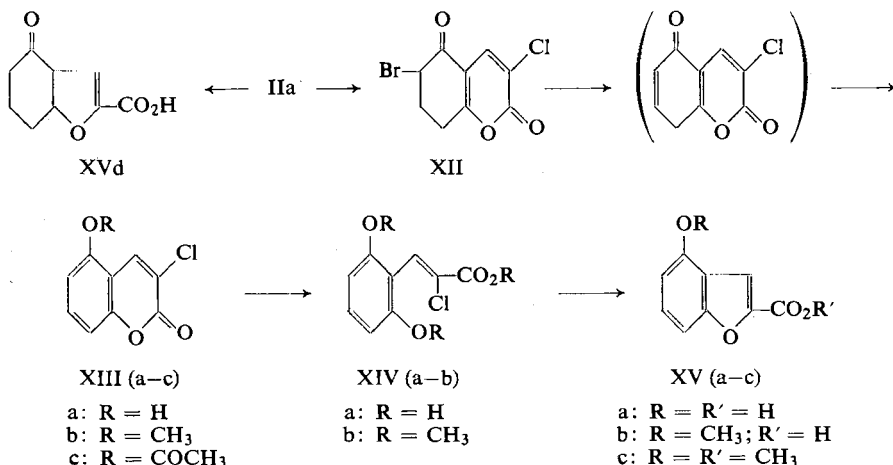
<sup>9)</sup> E. PETSCHKE und H. SIMONIS, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2016 [1913]; B. N. GHOSH, J. chem. Soc. [London] 107, 1601 [1915].

<sup>10)</sup> J. THIELE und G. STEIMMIG, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 955 [1907]; W. RIED und W. HÖHNE, Chem. Ber. 87, 1804 [1954].

<sup>11)</sup> K. AUWERS und V. MEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 809 [1888].

Zu klareren Ergebnissen führt die Alkalibehandlung nach vorheriger *Aromatisierung des isocyclischen Ringes*. Die Dehydrierung gelingt mit *N*-Brom-succinimid nur am DT selbst, nicht aber an dem Clemmensen-Reduktionsprodukt (VI). An diesem blieben weitere Dehydrierungsversuche mit Chloranil<sup>12)</sup> ebenfalls erfolglos. Das aus DT und *N*-Brom-succinimid primär gebildete Bromid spaltet in warmem Eisessig leicht Bromwasserstoff ab. Nach der Dehydrobromierung wird eine phenolische Hydroxylgruppe durch Methylierung und Acetylierung nachweisbar. Unterwirft man das „Phenol“ oder den „Methyläther“ der Einwirkung von Alkali, so ist der Erfolg auch unter verschärften Bedingungen der gleiche wie an DT selbst. Wiederum wird formal lediglich das Cl durch OH ersetzt, ohne daß eine Änderung der C-Zahl eintritt. Da sich durch Benzoylierung keine OH-Gruppe erfassen läßt, kann es sich kaum um eine einfache Substitution handeln. Die Verbreiterung der OH-Bande im Bereich von 3,3–4,0  $\mu$  des IR-Spektrums (Abbild. 2) deutet möglicherweise auf deren Zugehörigkeit zu einer Carboxylgruppe hin. Tatsächlich ist eine Veresterung mit Methanol/Chlorwasserstoff möglich.

Diese Befunde sind nur zu verstehen, wenn man das Aromatisierungsprodukt des DT als 3-Chlor-5-hydroxy-cumarin (XIIIa)<sup>13)</sup> auffaßt und annimmt, daß das Alkali an diesem die für 3-Halogen-cumarine typische Ringverengung<sup>14)</sup> zu 4-Hydroxy-cumaron-carbonsäure-(2) (XVa) bewirkt hat:

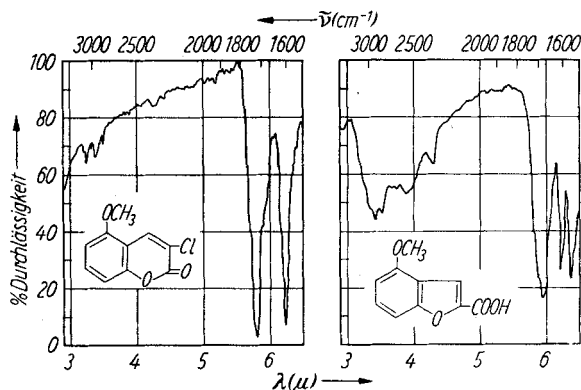


<sup>12)</sup> R. T. ARNOLD und C. J. COLLINS, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1407 [1939].

<sup>13)</sup> Das IR-Spektrum von XIIIa zeigt bei 3300  $\text{cm}^{-1}$  die *normale* OH-Valenzschwingung. Ein von IV abgeleitetes Aromatisierungsprodukt müßte die bei 5-Hydroxy-flavonolen beobachteten, eine Chelatisierung anzeigenden Farbreaktionen geben, was nicht der Fall ist (F. WEYGAND und E. CSENDES, Chem. Ber. **85**, 50 [1952], sowie P. TUNMANN und O. JSAAK, Angew. Chem. **67**, 708 [1955]). — Ein 4-Chlor-cumarin-Derivat wäre nach primärem Cl  $\rightarrow$  OH-Austausch als 1,3-Dicarbonylverbindung dem weiteren Abbau zu C-ärmeren Produkten anheimgefallen.

<sup>14)</sup> A. HANTZSCH und E. LANG, Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 1298 [1886]; R. FITTIG und G. EBERT, Liebigs Ann. Chem. **216**, 168 [1883]; B. B. DEY, J. chem. Soc. [London] **107**, 1609 [1915].

Die als Zwischenstufe der Alkalispaltung auftretende  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -[2.6-dihydroxyphenyl]-acrylsäure (XIV a) konnte in Gegenwart von überschüssigem Dimethylsulfat in Form ihres dimethylierten Methylesters (XIV b) gefaßt werden. Durch den Übergang XIII a  $\rightarrow$  XV a ist auch die 3-Stellung des Chloratoms, das nur durch Alkalien, nicht aber durch Reduktion entfernbare ist<sup>15)</sup>, zwangsläufig festgelegt.



Abbild. 1. IR-Spektrum von 3-Chlor-5-methoxycumarin (XIII b) im Bereich der OH- und CO-Valenzschwingung (in KBr)

Abbild. 2. IR-Spektrum von 4-Methoxy-cumaron-carbonsäure-(2) (XV b) im Bereich der OH- und CO-Valenzschwingung (in KBr)

Mit der Isolierung der 4-Hydroxy- bzw. 4-Methoxy-cumaron-carbonsäure-(2) (XV a bzw. b) waren wir noch nicht auf eine bekannte Verbindung gestoßen. Zur weiteren Identifizierung wurde daher XV b aus 2-Hydroxy-6-methoxy-benzaldehyd und Brommalonsäure-diäthylester nach der Methode von S. TANAKA<sup>16)</sup> dargestellt. Die Misch-Schmp. der Säuren XV b und der Methylester XV c verschiedener Herkunft waren ohne Depression. Die UV-Spektren der Methylester ( $\lambda_{\max(1)} = 232 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4.25$ ;  $\lambda_{\min} = 244 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 2.68$ ;  $\lambda_{\max(2)} = 282 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4.26$ )<sup>17)</sup> stimmten völlig überein.

Auch ein Vergleich der IR-Spektren von VI und XIII b (Abbild. 1) mit dem des bekannten 3-Chlor-4.6-dimethyl-cumarins<sup>18)</sup> bestätigt die Richtigkeit unserer Konstitutionsauffassung. Alle drei Verbindungen zeigen die für die CO-Gruppe von  $\delta$ -Lactonen charakteristische, sehr intensive Bande bei  $5.8 \mu$ .

15) Bei der Behandlung mit Zinkstaub-Eisessig bleiben VII a und XIII a unverändert. In  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Pyrone bzw.-Pyridone sind nur die Halogenatome der 4- und 6-Stellung gegen H austauschbar, siehe u. a. W. KOENIGS und R. GEIGY, Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 1832 [1884]; W. J. SELL und F. W. DOOTSEN, J. chem. Soc. [London] 83, 400 [1903]; Dissertat. G. MÄRKEL, Würzburg 1957.

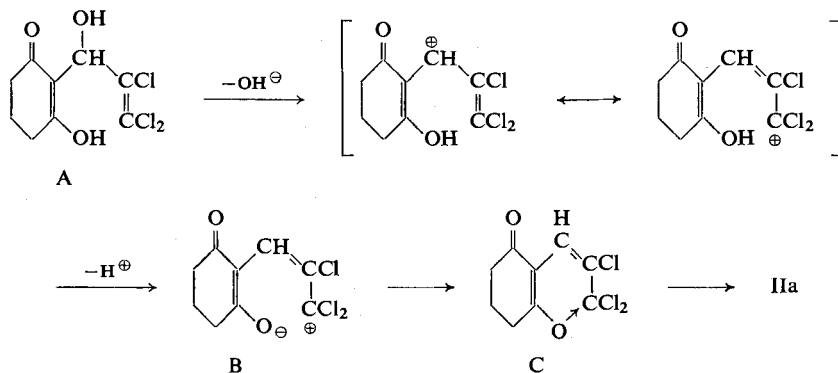
16) J. Amer. chem. Soc. 73, 872 [1951].

17) Gemessen in  $4.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$  methanol. Lösung.

18) Dargestellt nach B. B. DEY, J. chem. Soc. [London] 107, 1646 [1915].

Ein Versuch, IIa zur Erhärtung seiner Konstitution analog der kürzlich von H. STETTER und E. SIEHNHOLD<sup>19)</sup> mit *o*-Brom-benzoesäure ausgeführten Synthese aus Dihydroresorcin und  $\alpha,\beta$ -Dichlor-acrylsäure aufzubauen, war erfolglos. Unter den Bedingungen der Literatur blieben die Komponenten unverändert.

Über den Primärschritt und den weiteren Ablauf der unter Pyronbildung vor sich gehenden Reaktion des Trichloracroleins sind verschiedene Auffassungen möglich. Wir vermuten, daß die normalen und die anomalen Kondensationen des Trichloracroleins die gleiche Vorstufe durchlaufen und sich praktisch nur durch die Form der Wasserabspaltung aus dem primär gebildeten Additionsprodukt A unterscheiden. Indem die Wasserabspaltung bei anomalem Verlauf mit einer Art Allylumlagerung gekoppelt ist, gehen die positive und die negative Ladung auf die Enden des ringbildenden Systems (B) über. Der letzte zu IIa führende Schritt würde dann in einer Hydrolyse der  $\text{CCl}_2$ -Gruppe von C bestehen, deren Chloratome aus verschiedenen Gründen als sehr beweglich anzusehen sind:



Nach Abschluß unserer Untersuchungen an dem Dihydroresorcinderivat IIa neigen wir dazu, sämtliche anomal verlaufenden Kondensationen des Trichloracroleins<sup>1)</sup> gleichartig durch Angliederung eines  $\alpha$ -Pyronringes an die Methylenverbindungen zu deuten.

Allerdings ist ein glatter Verlauf in dieser Richtung bisher nur beim Trichloracrolein festgestellt worden.  $\beta,\beta$ -Dichlor-acrolein, das die konstitutionellen Voraussetzungen dazu ebenfalls besitzt, gibt z.B. mit Dimedon und mit 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5) unter *gleichen* Bedingungen jeweils ein normales neben einem anomalen Kondensationsprodukt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE sprechen wir unseren ergebensten Dank für die Förderung unserer Arbeiten aus. Ferner danken wir den FARBENFABRIKEN BAYER AG., Leverkusen, für die kostenlose Überlassung zahlreicher Chemikalien.

<sup>19)</sup> Chem. Ber. **88**, 1223 [1955].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3-Chlor-5-oxo-5.6.7.8-tetrahydro-cumarin (*Ia*) wird nach der früher angegebenen Vorschrift<sup>1)</sup> dargestellt.

*p*-Nitrophenylhydrazon (*Va*): Man vereinigt die warme Eisessiglösung von 1 g *p*-Nitrophenylhydrazin mit einer Lösung von 0.5 g *Ia* in 2 ccm Eisessig. Nach kurzer Zeit hat sich ein orangeroter, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerlöslicher Niederschlag gebildet. Er wird mit siedendem Alkohol digeriert und mit *n*-Propanol im Heißextraktor umgelöst. Schmp. 280–281°. Ausb. 0.7 g.

$C_{15}H_{12}ClN_3O_4$  (333.7) Ber. Cl 10.62 N 12.59 Gef. Cl 10.29 N 12.61

Dioxim (*XI*): Die Lösung von 1.2 g *Ia* und 1.7 g Hydroxylamin-hydrochlorid in 5 ccm Pyridin wird 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Beim Eingießen in verd. Schwefelsäure entsteht ein schwach rosa gefärbter Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und aus Dioxan umkristallisiert wird. Ausb. 1.1 g farblose Kristalldrusen. Schmp. 262° (vorher Verfärbung).

$C_9H_9ClN_2O_3$  (228.6) Ber. C 47.28 H 3.96 Cl 15.51 N 12.25  
Gef. C 47.29 H 4.12 Cl 15.83 N 12.30

Anilin-Derivate (*IXa* bzw. *IXb*): 1 g *Ia*, 1 ccm Anilin und 3 ccm Eisessig erwärmt man 2 Stdn. auf 95°. Man verdünnt mit Wasser, wobei eine teils harzige, teils flockige Abscheidung entsteht, und kristallisiert diese aus Methanol um. Schmp. 164–165°. Ausb. 0.6 g.

$C_{15}H_{12}ClNO_2$  (273.7) Ber. C 65.82 H 4.42 Cl 12.95 N 5.11  
Gef. C 65.72 H 4.49 Cl 12.43 N 5.33

Wird der obige Ansatz 3 Stdn. zum Sieden erhitzt und wie zuvor aufgearbeitet, so erhält man 1 g farblose Kristalle vom Schmp. 186° (aus Methanol).

Gef. C 65.67 H 4.53 Cl 12.72 N 4.95

Monoxim (*Xa* bzw. *Xb*): Eine Probe *IXa* bzw. *IXb* wird 2 Stdn. mit überschüssigem Hydroxylamin-hydrochlorid in Pyridin erhitzt. Der bei Zugabe von verd. Schwefelsäure entstehende Niederschlag wird aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 236–238°.

$C_{15}H_{13}ClN_2O_2$  (288.7) Ber. C 62.40 H 4.53 Cl 12.28 N 9.70  
Gef. C 62.43 H 4.72 Cl 12.02 N 9.73

*o*-Phenylendiamin-Derivat (*Vb*): Die Lösung von 1.9 g *Ia* und 1.8 g *o*-Phenylendiamin in 15 ccm Alkohol wird 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. In der Kälte scheidet sich ein gelber, körniger Niederschlag ab, der mit heißem Wasser gewaschen und aus *n*-Butanol umkristallisiert wird. Ausb. 1.5 g eines fast farblosen Kristallpulvers. Schmp. 221–222°.

$C_{15}H_{13}ClN_2O_2$  (288.7) Ber. C 62.40 H 4.53 Cl 12.28 N 9.70  
Gef. C 62.36 H 4.48 Cl 12.18 N 9.94

3-Chlor-5.6.7.8-tetrahydro-cumarin (*VI*): Die Lösung von 3 g *Ia* in 2 ccm Dioxan wird mit 10 ccm halbkonz. Salzsäure und 6 g amalgamiertem Zink 3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsprodukt nimmt man in Chloroform auf, wäscht mit Wasser und dampft nach dem Trocknen das Lösungsmittel i. Vak. völlig ab. Der krümelige Rückstand wird bei einer Badtemperatur von 100°/0.1 Torr sublimiert und noch 3 mal aus Methanol umkristallisiert. Schwach grünliche Blättchen oder Nadeln von angenehmem Geruch. Schmp. 124°. Ausb. 0.9 g.

$C_9H_9ClO_2$  (184.6) Ber. C 58.55 H 4.91 Cl 19.20 Gef. C 58.56 H 4.83 Cl 19.18

*2-Hydroxy-3-chlor-5-oxo-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (VIIa)*: 1 g *IIa* und 1 g *Ammoniumacetat* werden in 5 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt. Aus der noch heißen Lösung scheiden sich alsbald farblose, glitzernde Kristalle ab, die man mit Wasser wäscht und einmal aus ca. 20 ccm Eisessig umkristallisiert. Die Substanz ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Schmp. 335°. Ausb. 0.9 g.

$C_9H_8ClNO_2$  (197.6) Ber. C 54.69 H 4.08 Cl 17.94 N 7.09  
Gef. C 54.60 H 4.02 Cl 17.93 N 7.10

*Monoxim (VIII)*: 0.7 g *VIIa* werden unter Zugabe von 1 g *Hydroxylamin-hydrochlorid* in 20 ccm Pyridin suspendiert. In der Siedehitze tritt langsam Lösung ein. Nach 2 Stdn. gibt man verd. Schwefelsäure zu und kristallisiert den farblosen Niederschlag aus *n*-Butanol um. Schmp. 278°. Ausb. 0.7 g.

$C_9H_9ClN_2O_2$  (212.6) Ber. C 50.84 H 4.27 Cl 16.67 N 13.18  
Gef. C 50.88 H 4.38 Cl 16.39 N 13.22

*Methyl-Derivat von VIIa*: Zu der Lösung von 1 g *VIIa* in 10 ccm 2*n* NaOH gibt man 2 ccm *Dimethylsulfat*, erwärmt schwach auf dem Wasserbad und schüttelt einige Zeit. Es scheidet sich ein grünlich-gelbes Öl ab, das beim Anreiben erstarrt. Man neutralisiert, filtriert den Niederschlag ab und nimmt in wenig Methanol auf. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich schwach grünlich gefärbte Nadeln ab. Schmp. 121–122.5°. Ausb. 0.8 g. Der geringe farblose ungelöste Anteil wurde nicht analysenrein erhalten.

$C_{10}H_{10}ClNO_2$  (211.7) Ber. C 56.76 H 4.76 Cl 16.75 N 6.62  
Gef. C 56.71 H 4.74 Cl 16.64 N 6.83

*Monoxim des Methyl-Derivates von VIIa*: 0.7 g des vorstehenden *Methyl-Derivats* und 0.6 g *Hydroxylamin-hydrochlorid* werden in 6 ccm Pyridin 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die grüne Farbe der Lösung verschwindet. Der bei Zugabe verd. Schwefelsäure gebildete farblose Niederschlag wird aus *n*-Butanol und Dioxan umkristallisiert. Die Substanz hat keinen definierten Schmp., Erweichungspunkt etwa 250°. Ausb. 1 g.

$C_{10}H_{11}ClN_2O_2$  (226.7) Ber. C 53.00 H 4.89 Cl 15.64 N 12.36  
Gef. C 53.02 H 5.01 Cl 15.63 N 12.27

*3-Chlor-5-oxo-7.7-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-cumarin (IIb)*: Die frühere Vorschrift<sup>20)</sup> wurde folgendermaßen abgeändert: 1.5 g *5.5-Dimethyl-dihydroresorcin* und 1 g *Trichloracrolein* werden in 3 ccm Methanol 4 Stdn. auf 80° erhitzt. Dann fügt man tropfenweise Wasser zu, bis die Kristallisation einsetzt. Man erhält aus wenig Methanol lange Nadeln vom Schmp. 117°. Ausb. 1.5 g.

*2-Hydroxy-3-chlor-5-oxo-7.7-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (VIIb)*: 1.1 g *IIb*, 1 g *Ammoniumacetat* und 4 ccm Eisessig erhitzt man 30 Min. zum Sieden. Beim Eingießen in Wasser fällt ein Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert wird. Farblose Nadelchen vom Schmp. 275–280°. Ausb. 1 g.

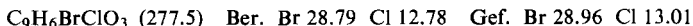
$C_{11}H_{12}ClNO_2$  (225.7) Ber. C 58.53 H 5.35 Cl 15.71 N 6.20  
Gef. C 58.49 H 5.19 Cl 15.84 N 6.18

*3-Chlor-6-brom-5-oxo-5.6.7.8-tetrahydro-cumarin (XII)*: 1.9 g *IIa*, 1.8 g *N-Brom-succinimid* und 0.02 g Dibenzoylperoxyd werden in 20 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff auf 85° erwärmt. Nach etwa 3 Stdn. hat sich praktisch alles Succinimid auf der Flüssigkeitsoberfläche abgeschieden. Die noch heiße Lösung wird filtriert und in eiskalte Natrium-

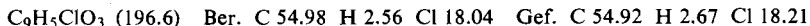
<sup>20)</sup> A. ROEDIG und E. DEGENER, Chem. Ber. **86**, 1467 [1953].



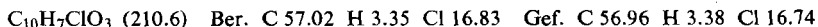
carbonatlösung gegossen. Über Nacht bildet sich ein grauer, körniger Bodenkörper, den man mit Natriumcarbonatlösung wäscht. Durch vorsichtiges Umkristallisieren aus viel Methanol oder Äthanol erhält man farblose, nicht unbegrenzt haltbare Blättchen, die oberhalb etwa 110° Bromwasserstoff abspalten. Rohausbeute 2.7 g.



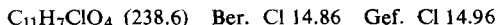
*3-Chlor-5-hydroxy-cumarin (XIIIa)*: 2.7 g rohes *XII* erhitzt man in Eisessig langsam zum Sieden, wobei sich HBr entwickelt. In der Kälte scheiden sich schwach gefärbte Nadeln ab, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und Hochvakuumsublimation (Badtemp. 180°) bei 256–258° schmelzen. Ausb. 1.2 g.



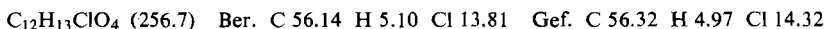
*3-Chlor-5-methoxy-cumarin (XIIIb)*: Man löst 1 g *XIIIa* durch gelindes Erwärmen in 10 ccm 2*n* NaOH, fügt 2 ccm *Dimethylsulfat* zu und schüttelt kräftig, wobei sich die dunkelbraune Lösung erwärmt. Nach etwa 30 Min. setzt eine Kristallabscheidung ein, die durch Neutralisieren mit verd. Schwefelsäure vervollständigt wird. Der schwach gefärbte Niederschlag wird aus Methanol umkristallisiert und durch Sublimation i. Hochvak. (Badtemp. 160°) gereinigt. Schmp. 170–171°. Ausb. etwa 1 g.



*3-Chlor-5-acetoxy-cumarin (XIIIc)*: 0.2 g *XIIIa* werden mit 5 ccm *Acetanhydrid* und einer Spur konz. Schwefelsäure auf 40–50° erwärmt. Nach 10 Stdn. gibt man unter Eiskühlung vorsichtig Wasser zu, filtriert den entstehenden Niederschlag ab und kristallisiert aus Eisessig um. Schmp. 151–152.5°. Ausb. 0.2 g farblose, verfilzte Nadelchen.

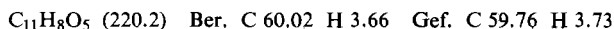


*α-Chlor-β-[2.6-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure-methylester (XIVb)*: Zu einer Lösung von 2 g *XIIIa* in 25 ccm 2*n* NaOH gibt man unter Rühren 5 ccm *Dimethylsulfat*, wartet die Hauptreaktion ab, erwärmt dann auf ca. 50° und läßt im Verlauf 1 Stde. weitere 10 ccm *Dimethylsulfat* zutropfen, wobei man die alkalische Reaktion durch gelegentliche Zugabe von etwas Natriumhydroxyd aufrecht erhält. Über Nacht scheidet sich ein braunes Öl ab, das man nach dem Ansäuern in Äther aufnimmt und nach dem Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. destilliert. Zwischen 180 und 200°/12 Torr gehen etwa 2 g eines bräunlichen Öles über, aus dem sich Kristalle abscheiden. Man sublimiert fraktioniert i. Hochvak. und löst die letzte Fraktion (Badtemp. 85°; Schmp. zwischen 82–90°) in Essigester. Beim Abdunsten bilden sich große glasklare Blättchen, die nach erneuter Hochvak.-Sublimation den Schmp. 90–91.5° zeigen.



*4-Hydroxy-cumaron-carbonsäure-(2) (XVa)*: 0.6 g *XIIIa* erhitzt man 2 Stdn. mit 10 ccm 2*n* NaOH auf 100°. Nach etwa 1 Stde. hellt sich die dunkelbraune Lösung auf. Nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure scheiden sich in der Kälte fast farblose, verfilzte Nadelchen ab. Diese werden aus Wasser umkristallisiert und i. Hochvak. bei 170° Badtemp. sublimiert. Ausb. 0.4 g. Schmp. 228–229° (vorh. Sintern).

*Acetylderivat*: 0.4 g *XVa* werden mit 15 ccm *Acetanhydrid* und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure 6 Stdn. auf 40° erwärmt. Man gibt Wasser und festes NaHCO<sub>3</sub> zu und säuert die Lösung mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure an. Der entstehende farblose Niederschlag wird aus Methanol umkristallisiert und i. Hochvak. bei 160° Badtemp. sublimiert. Ausb. 0.4 g. Schmp. 191–193°.



*4-Methoxy-cumaron-carbonsäure-(2)* (XVb): a) 0.4 g XIIIb werden mit 10 ccm 2*n* NaOH 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure fällt ein farbloser, flockiger Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen und aus verd. Methanol umkristallisiert wird. Nach Sublimation i. Hochvak. bei 150° Badtemp. liegt der Schmp. bei 203–204°. Ausb. 0.3 g.

b) 0.8 g 2-Hydroxy-6-methoxy-benzaldehyd<sup>21)</sup>, 0.1 g Kaliumcarbonat und 1.5 g Brommalonsäure-diäthylester ( $n_D^{20}$  1.4532) werden in 5 ccm trockenem Methyläthylketon 10 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel größtenteils entfernt und der Rückstand nacheinander mit Wasser, Äther und verd. Schwefelsäure versetzt. Nach dem Waschen und Trocknen dampft man den Äther ab und erhitzt das zurückbleibende Öl 1 Stde. mit 7 ccm Äthanol und 1 g Kaliumhydroxyd auf 100°. Der Alkohol wird abgedampft und der Rückstand in Wasser gelöst. Beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure bildet sich ein fast farbloser Niederschlag, den man aus verd. Methanol umkristallisiert und i. Hochvak. bei 150° Badtemp. sublimiert. Ausb. 0.5 g. Schmp. 203–204°.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (192.2) Ber. C 62.52 H 4.20 Gef. C 62.52 H 4.26

*4-Methoxy-cumaron-carbonsäure-(2)-methylester* (XVc): 0.5 g XVb werden mit 25 ccm absol. Methanol übergossen und unter Kühlung kurze Zeit mit Chlorwasserstoff behandelt. Nach 6stdg. Kochen wird das Lösungsmittel entfernt, der rötlich gefärbte Rückstand auf Ton abgepreßt und aus wenig Methanol umkristallisiert. Nach Sublimation i. Hochvak. rein weiß, Schmp. 99–100°. Ausb. 0.5 g.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (206.2) Ber. C 64.07 H 4.89 Gef. C 64.12 H 5.10

*4-Oxo-4.5.6.7-tetrahydro-cumaron-carbonsäure-(2)* (XVd): 2 g IIa erwärmt man 2 Stdn. in 15 ccm 2*n* NaOH auf 95°. Man säuert mit verd. Schwefelsäure an und extrahiert mit Äther und Essigester. Nach dem Trocknen und Abdampfen der Lösungsmittel verbleibt ein schmieriger, gelblicher Rückstand, der auf Ton abgepreßt und aus wenig Wasser umkristallisiert wird. Die Sublimation i. Hochvak. bei 180° Badtemp. ergibt 0.5 g farblose Substanz vom Schmp. 218° (vorher. Sintern).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (180.2) Ber. C 59.98 H 4.47 Gef. C 59.92 H 4.42

Die IR-Spektren wurden mit dem Leitz-Infrarot-Spektrographen (mit automatischer Registrierung) aufgenommen\*).

<sup>21)</sup> 2-Lithium-resorcin-dimethyläther wurde mit *N*-Methyl-formanilid nach G. WITTIG und K. FABER, Neuere Methoden der präparativen organ. Chemie I (Verlag Chemie, Berlin 1943), S. 476, zum 2.6-Dimethoxy-benzaldehyd umgesetzt und dieser in Anlehnung an D. B. LIMAYE, Rasayanam [J. Progr. chem. Sci.] 1, 1 [1936]; C. 1936 II, 83, partiell entmethyliert.

\*) Herrn Dipl.-Chem. K. MAYER, Physik.-Chem. Institut der Univ. Würzburg (Dir. Prof. Dr. G. BRIEGLEB), sind wir für die Aufnahme der IR-Spektren zu herzlichem Dank verpflichtet.