

# Zur Kenntnis der Rhodanine, Parabansäuren und verwandter Körper

Von

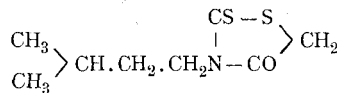
Karl H. Stieger

Aus dem Laboratorium von Prof. R. Andreasch in Graz

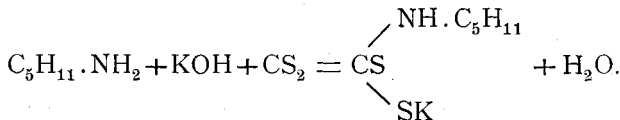
(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1916)

Zur Vervollständigung der Reihe der substituierten Rhodanine und deren Aldehydkondensationsprodukten<sup>1</sup> sollen im folgenden noch das Isoamylrhodanin und einige seiner Verbindungen mit Aldehyden beschrieben werden.

## $\nu$ -Isoamylrhodanin.<sup>2</sup>



Nach der Methode von Miolati und v. Braun<sup>3</sup> erhält man das Isoamylrhodanin, indem man auf das Kaliumsalz der Isoamyledithiocarbaminsäure Monochloressigsäureäthylester einwirken läßt. Durch Mischen der berechneten Mengen Isoamin, Kalilauge und Schwefelkohlenstoff stellt man das Thio-carbamat her, wobei sich folgender Prozeß abspielt:

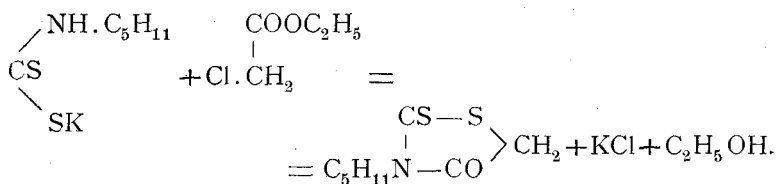


<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 24, 499; 25, 159; 26, 1191, 1209; 27, 1211, 1233; 29, 399; 30, 701; 31, 785, 891; 33, 941.

<sup>2</sup> Der Bezeichnungsweise wurde das Schema von Hantzsch zugrunde gelegt.

<sup>3</sup> Berl. Ber., 35, 3387.

Ohne nun das gebildete Salz zu isolieren, läßt man unter Kühlung die molekulare Menge Monochloressigsäureäthylester langsam zutropfen und führt durch Erwärmen auf dem Wasserbad die Reaktion zu Ende:



Durch Verdünnen mit Wasser löst sich das gebildete Kaliumchlorid, während sich am Boden des Kölbchens ein gelbes Öl abscheidet. Der gesamte Kolbeninhalt wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherauszüge abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Vakuum bei einem Druck von 14 *mm* destilliert. Nach wenigen Kubikzentimetern Vorlauf stieg das Thermometer rasch auf 200°, bei welcher Temperatur konstant ein vollkommen klares, dickliches Öl von gelber Farbe und schwachem Geruch überdestillierte.

Zur Elementaranalyse wurde das Öl im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet:

Analyse:

0·1855 *g* Substanz: 0·3189 *g* CO<sub>2</sub>, 0·1107 *g* H<sub>2</sub>O. — 0·2177 *g* Substanz:  
14·02 *cm*<sup>3</sup> N (19°, 724 *mm*).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NS<sub>2</sub>O Ber.: C 47·23, H 6·44, N 6·89.

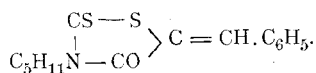
Gef.: C 46·89, H 6·67, N 7·17.

Die nachstehend beschriebenen Kondensationsprodukte wurden alle durch Erhitzen der Komponenten in äquivalenter Menge mit Eisessig erhalten. Nach halb- bis einstündigem Kochen des Gemisches am Rückflußkühler über offener Flamme schied sich die neue Verbindung oft schon beim Erkalten zum großen Teil aus oder, wenn dies nicht der Fall war, wurde der ganze Kolbeninhalt, eine meist gelb gefärbte dickliche Flüssigkeit, am Wasserbad eingedampft und hinterließ so als Rückstand den neuen Körper. Durch Umkrystallisieren aus einem passenden Lösungsmittel wurden die Isoamylrhodanine, die in Wasser unlöslich sind, doch

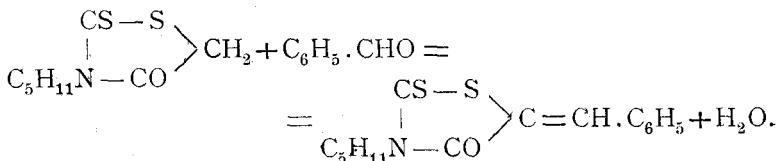
von organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig mehr oder minder leicht gelöst werden, gereinigt.

Zur Elementaranalyse wurde die vakuumtrockene Substanz im Murmannschiffchen im offenen Rohr mit vorgelegtem Kupferoxyd und Bleichromat verbrannt.

**$\beta$ -Benzal- $\nu$ -isoamylrhodanin.<sup>1</sup>**



Die Bildung dieser nach oben beschriebener Methode erhaltenen Verbindung erfolgt nach der Gleichung:



Der in allen organischen Lösungsmitteln, auch Petroläther leicht lösliche Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert und bildet so wollige Nadeln von hellcadmiumgelber Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 105°. Unter dem Mikroskop zeigen sich langgestreckte Nadeln mit schwacher Längsstreifung.

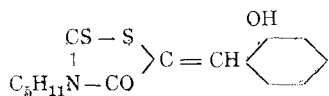
Analyse;

0·1406 g Substanz: 0·3174 g CO<sub>2</sub>; 0·0725 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>ONS<sub>2</sub> Ber.: C 61·79, H 5·88.

Gef.: C 61·57, H 5·77.

**$\beta$ -*o*-Oxybenzal- $\nu$ -isoamylrhodanin.**



Der aus Isoamylrhodanin und Salicylaldehyd hergestellte Körper bildet nach dem Umkrystallisieren aus 50prozentigem

<sup>1</sup> Der Rohkörper dieser Verbindung und der des Kondensationsproduktes mit Dimethyl-*p*-Aminobenzaldehyd wurden vor einiger Zeit in diesem Laboratorium von Herrn G. Selleny dargestellt, doch weder näher untersucht, noch analysiert.

Alkohol dunkelchromgelbe zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 175°. Die Substanz ist in allen organischen Lösungsmitteln ungemein leicht löslich. Das mikroskopische Bild läßt kurze, derbe Nadeln erkennen, die sich oft zu längeren Gebilden aneinanderreihen.

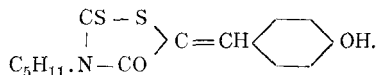
Analyse:

0·1495 g Substanz: 0·3202 g CO<sub>2</sub>, 0·0749 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub> Ber.: C 58·57, H 5·57.

Gef.: C 58·53, H 5·61.

**β-p-Oxybenzal-γ-isoamylrhodanin.**



Durch Kondensation von Isoamylrhodanin mit *p*-Oxybenzaldehyd erhalten, stellt dieser Körper, aus Alkohol krytallisiert, dunkelgelbe, spröde Nadeln vor, die bei 161° schmelzen. Unter dem Mikroskop zeigen sich länglich rechteckige Platten.

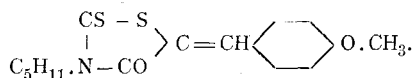
Analyse:

0·1630 g Substanz: 0·3487 g CO<sub>2</sub>; 0·0839 H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub> Ber.: C 58·57, H 5·57.

Gef.: C 58·34, H 5·78.

**β-p-Methoxybenzal-γ-isoamylrhodanin.**



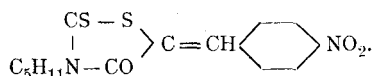
Durch Erhitzen der molekularen Mengen von Isoamylrhodanin und Anisaldehyd mit Eisessig erhält man nach dem Erkalten eine feste gelbe Masse, die nach dem Absaugen aus Alkohol umkrytallisiert wurde und so lange Nadeln von licht chromgelber Farbe bildet. Der Schmelzpunkt liegt bei 116°. Durchs Mikroskop gesehen, erscheint der Körper aus derben, prismatischen Nadeln bestehend.

Analyse:

0·1430 g Substanz: 0·3122 g CO<sub>2</sub>, 0·0774 H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub> Ber.: C 59·75, H 5·96.

Gef.: C 59·54, H 6·04.

**$\beta$ -*p*-Nitrobenzal- $\gamma$ -isoamylrhodanin.**

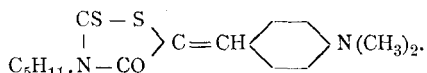
Diese Verbindung, erhalten durch Kondensation von Isoamylrhodanin mit *p*-Nitrobenzaldehyd, läßt sich besonders gut aus Aceton umkrystallisieren und bildet so prächtig glänzende, gelbe Krystallschuppen, die sich fettig anfühlen. Unter dem Mikroskop sieht man, daß es sehr dünne, fast quadratisch aussehende, rhombische Tafeln sind. Die Substanz schmilzt bei 163°.

Analyse:

0·1594 g Substanz: 0·3188 g CO<sub>2</sub>, 0·0708 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> Ber.: C 53·52, H 4·79.

Gef.: C 53·35, H 4·97.

 **$\beta$ -Dimethyl-*p*-aminobenzal- $\gamma$ -isoamylrhodanin.**

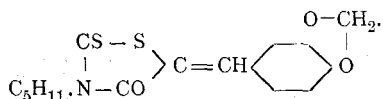
Kondensiert man Isoamylrhodanin mit Dimethyl-*p*-aminobenzaldehyd, so erhält man nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol karminrote, lebhaft glitzernde Krystallschüppchen, deren mikroskopisches Bild rhomboidähnliche Gebilde mit konvex gekrümmten Schmalseiten erkennen läßt. Diese Verbindung schmilzt bei 154°

Analyse:

0·1186 g Substanz: 0·2647 g CO<sub>2</sub>; 0·0706 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>S<sub>2</sub> Ber.: C 61·02, H 6·63.

Gef.: C 60·87, H 6·66.

 **$\beta$ -Methylen-3, 4-dioxybenzal- $\gamma$ -isoamylrhodanin.**

Läßt man auf Isoamylrhodanin Piperonal in Gegenwart von Eisessig längere Zeit bei Siedetemperatur einwirken, so erhält man die Verbindung in fast quantitativer Ausbeute.

Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz bildet einen dichten Filz von schön gelben Nadeln, die bei  $111^{\circ}$  schmelzen. Unter dem Mikroskop besehen, erkennt man äußerst feine, kurze Nadelchen.

Analyse:

0·1972 g Substanz: 0·4125 g  $\text{CO}_2$ ; 0·0934 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

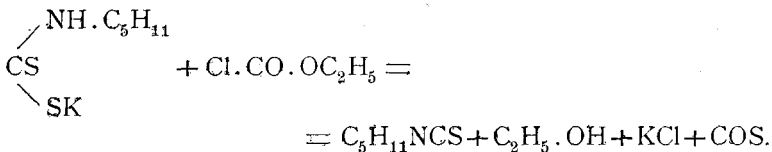
$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{NS}_2$  Ber.: C 57·26, H 5·11.

Gef.: C 57·05, H 5·30.

### Isoamylsenföl.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{NCS}$ .

Das Isoamylsenföl wurde von A. W. Hofmann<sup>1</sup> aus isoamylidithiocarbaminsaurem Isoamylamin durch Einwirkung von Sublimat gewonnen. Es läßt sich aber auch nach Andreasch in der Weise herstellen, daß man auf das isoamylidithiocarbaminsaure Kalium (durch Mischen der molekularen Mengen Isoamylamin, Schwefelkohlenstoff und alkoholischer Kalilauge) die äquivalente Menge Chlorkohlensäureäthylester einwirken läßt:



Da die Reaktion unter starker Erwärmung ziemlich stürmisch verläuft, sorgt man für gute Kühlung und läßt zweckmäßig den Ester mit Alkohol verdünnt zutropfen. Indem man nun am Wasserbad unter Rückflußkühlung langsam zum Sieden erhitzt, wird die Reaktion zu Ende geführt.

Durch Verdünnen mit Wasser schied sich ein gelbes Öl aus, das in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestillieren des Äthers wurde das rückbleibende Senföl fraktioniert. Bei  $182$  bis  $185^{\circ}$  geht eine

<sup>1</sup> Berl. Ber., 1, 173.

lichtgelbe Flüssigkeit über, die neben dem Senfölgeruch einen an Jasmin erinnernden Geruch hat.

Analyse:

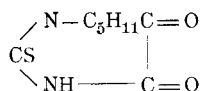
0·1429 g Substanz: 0·2904 g CO<sub>2</sub>; 0·1115 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NS Ber.: C 55·74, H 8·58.

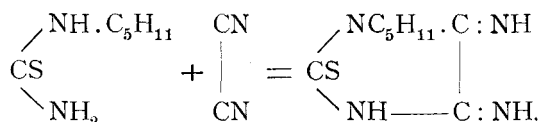
Gef.: C 55·43, H 8·73.

Während in der aromatischen Reihe durch diese Methode die Senföle nicht leicht rein erhalten werden, da daneben stets der betreffende Diarylharnstoff entsteht, scheint die Reaktion in der aliphatischen Reihe viel glatter zu verlaufen, was auch schon von Kaluža<sup>1</sup> gefunden wurde. Auch in dem vorliegenden Falle wurde das Auftreten eines Harnstoffes nicht beobachtet; wie die Analyse ausweist, war das Senföl vollkommen rein.

#### Isoamylthioparabansäure.

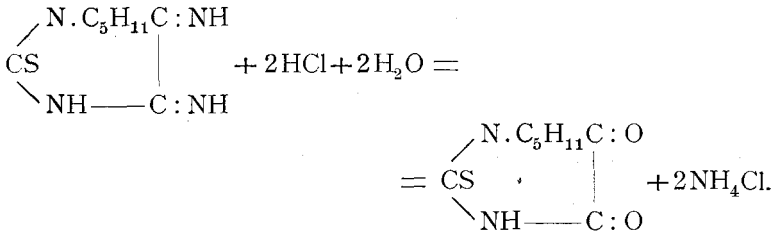


Zur Herstellung dieser Verbindung wurde der einfache Isoamylthioharnstoff in Alkohol gelöst und in diese Lösung Cyangas eingeleitet, das rasch absorbiert wird, wobei sich die Flüssigkeit intensiv gelb färbt. Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:



Die nach längerem Stehen ganz braun gewordene Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert und dann am schwach erwärmten Wasserbad eingeengt, wobei das Cyanid in Thioparabansäure übergeht:

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 33, 363.



Der rotbraune Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und diese Lösung mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, wobei die späteren Auszüge eine schwach blaue Fluoreszenz zeigten. Die tiefrot gefärbten Ätherauszüge hinterließen nach dem abdestillieren einen dunkelgefärbten, gut krystallisierten Rückstand, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Außer in Petroläther, worin die Isoamylthioparabansäure unlöslich ist, löst sie sich leicht in allen üblichen organischen Lösungsmitteln wie: Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Die Verbindung bildet gelbe, seidenglänzende Nadelchen, die unter dem Mikroskop als derbe, beidseitig zugespitzte Nadeln erscheinen.

Die wässrige Lösung zeigt schwach saure Reaktion. Der Schmelzpunkt liegt bei 125°.

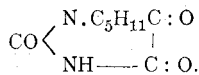
Analyse:

0·1344 g Substanz: 0·2354 g CO<sub>2</sub>; 0·0745 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S Ber.: C 47·95, H 6·04.

Gef.: C 47·77, H 6·20.

### Isoamylparabansäure.



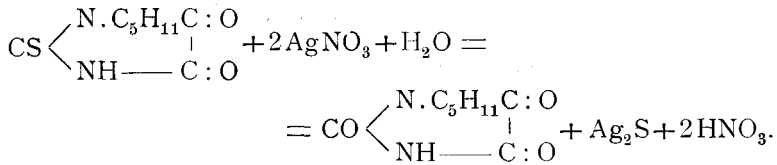
Diese Verbindung wurde durch Entschwefeln der entsprechenden Thiosäure mit Silbernitrat gewonnen. Dazu wurden einige Gramm der Säure in Alkohol gelöst und mit berechneten Menge Silbernitrat in konzentrierter wässriger Lösung versetzt. Es fiel ein lichtgelber Niederschlag aus, der bald mißfarbig wurde und sich schließlich beim Erwärmen



auf dem Wasserbad schwarz färbte. Nachdem sich das gebildete Silbersulfid klar abgesetzt hatte und eine Flüssigkeitsprobe einen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung getränkten Filtrierpapierstreifen nicht mehr schwärzte, wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff der geringe Silberüberschuß gefällt. Das schwach gelb gefärbte Filtrat wurde mit Blutkohle entfärbt und dann langsam am Wasserbad eingeeengt.

Bei genügender Konzentration der Lösung scheiden sich beim Erkalten lange, weiße Krystallnadeln von seidenartigem Glanze aus, die zu Büscheln vereinigt sind. Der Körper, der in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich ist, schmilzt bei 106°. Unter dem Mikroskop sieht man langgestreckte Krystallgebilde, die sich aus schmalen rechteckigen Platten zusammensetzen.

Die Entschwefelung erfolgt nach der Gleichung:



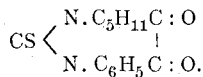
Analyse:

0·1320 g Substanz: 0·2515 g CO<sub>2</sub>, 0·0777 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber.: C 52·14, H 6·57.

Gef.: C 51·96, H 6·59.

### Isoamylphenylthioparabansäure.



Aus dem von Dixon<sup>1</sup> bereits flüchtig beschriebenen Isoamylphenylthioharnstoff, der sich außer in Petroläther, in viel heißem Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löst, wurde durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit Cyangas usw. die entsprechende Thioparabansäure hergestellt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein

<sup>1</sup> Soc., 63, 324.

orange gefärbter Syrup zurück, der ohne weiteres nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Erst als durch Einstellen einer ganz geringen Menge des Syrups in eine Kältemischung und Reiben mit einem Glasstab einige Krystallfitter erhalten und mit diesen dann geimpft wurde, erstarrte allmählich der ganze Syrup zu einem Brei von gelben, äußerst feinen Nadelchen. Auf diese Art einmal krystallisiert erhalten, gelingt ein Umkrystallisieren aus heißem Alkohol ohne weiteres. Die gereinigte Thioparabansäure bildet einen lichtgelben Filz von sehr feinen, glänzenden Nadelchen, die unter dem Mikroskop als dünne, stäbchenförmige Gebilde erscheinen. Die Verbindung ist mit Ausnahme von Petroläther in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, ganz besonders leicht in Aceton. Der Schmelzpunkt liegt bei 94°

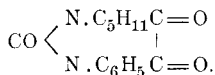
Analyse:

0·1187 g Substanz: 0·2639 g CO<sub>2</sub>, 0·0637 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S Ber.: C 60·82, H 5·84.

Gef.: C 60·63, H 6·00.

**Isoamylphenylparabansäure.**



Durch Entschwefeln der betreffenden Thioverbindung mit der berechneten Menge Silbernitrat in alkoholischer Lösung gelangt man zu dieser Verbindung. Nachdem man sich durch eine Probe (Ammoniak-Silbernitratpapier) überzeugt hat, daß aller Schwefel an Silber gebunden ist, wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff der geringe Silberüberschuß entfernt, filtriert und der Niederschlag gut mit heißem Alkohol gewaschen. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols erstarrte der Kolbeninhalt nach einiger Zeit zu einer weißen Krystallmasse von feinen Nadelchen, die sich zu charakteristischen kugeligen Gebilden anordnen. Durch Umkrystallisieren aus mäßig verdünntem Alkohol erhält man diese Parabansäure als einen Filz von rein weißen Krystallnadelchen, die bei 85° schmelzen und deren mikroskopisches

Bild von dem der geschwefelten Verbindung kaum zu unterscheiden ist. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie die der Thioverbindung.

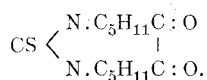
Analyse:

0·1430 g Substanz: 0·3372 g CO<sub>2</sub>, 0·0804 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber.: C 64·58, H 6·20.

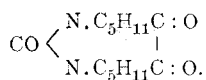
Gef.: C 64·31, H 6·29.

### Diisoamylthioparabansäure.



Nach der Synthese von Maly wurde eine alkoholische Lösung des Diisoamylthioharnstoffes mit Cyangas usw. behandelt, um zur Diisoamylthioparabansäure zu gelangen. Nach dem Abdestillieren der Ätherlösung hinterblieb ein orange gefärbter Syrup, der in Petroläther unlöslich, in Aceton, Äthyl- und Methylalkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig hingegen löslich war; doch gelang es durch keines dieser Lösungsmittel, ein krystallisiertes Produkt zu erhalten, so daß von einer Analyse Abstand genommen werden mußte. Zur Reinigung durch Destillation im Vakuum reichte die zur Verfügung stehende Menge nicht aus.

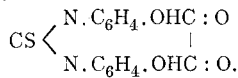
### Diisoamylparabansäure.



Die Entschwefelung mit Silbernitrat wurde in alkoholischer Lösung vorgenommen. Nach Zugabe des Silbernitrates fiel ein lichtgelber Niederschlag aus, der bald mißfarbig wurde, um sich schließlich beim Erwärmen auf dem Wasserbad zu schwärzen. Nach Fällung des Silberüberschusses mit Schwefelwasserstoff wurde filtriert und der Niederschlag mit heißem Wasser gewaschen. Auch hier konnte nach dem Abdestillieren des Äthers der zurückbleibende Syrup durch kein Lösungsmittel zur Krystallisation gebracht werden. Durch Kochen mit Wasser scheint sich ein wenig des Syrups zu lösen;

diese Lösung mit Chlorcalcium und Ammoniak erwärmt, gab die charakteristische Parabansäurereaktion (weißer Niederschlag von oxalsaurem Calcium), was wohl dafür spricht, daß in dem Syrup tatsächlich die Diisoamylparabansäure vorlag, ebenso wie der normale Verlauf der Entschwefelung und die vorerwähnte Reaktion wohl als Beweis für das Vorhandensein der geschwefelten Verbindung anzusehen sind.

### Di-*p*-oxyphenylthioparabansäure.



Da mir gerade eine größere Menge des Di-*p*-oxyphenylthioharnstoffes zur Verfügung stand, wurde derselbe auf die entsprechende Thioparabansäure verarbeitet, indem man in die alkoholische Lösung desselben Cyangas einleitet. Die nach dem Ansäuern und Kochen mit Salzsäure in gelben Flocken ausfallende Thioparabansäure wurde abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und dann aus mäßig verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Die so gereinigte Substanz bildet einen dichten Filz von dottergelben Nadelchen. Der Körper ist in Alkohol und ganz besonders in Aceton leicht löslich, Eisessig und Äther lösen mäßig, in Petroläther und Chloroform ist er unlöslich. Unter dem Mikroskop erkennt man die Krystallnadelchen als stäbchenförmige Gebilde. Bei 360° ist die Verbindung noch nicht geschmolzen, sondern nur etwas dunkler gefärbt und zum Teil zersetzt.

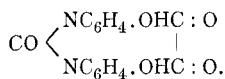
Analyse:

0·1139 g Substanz: 0·2388 g CO<sub>2</sub>, 0·0320 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S Ber.: C 57·29, H 3·21.

Gef.; C 57·18, H 3·13.

### Di-*p*-oxyphenylparabansäure.



Wurde aus der vorstehend beschriebenen Thioverbindung durch Entschwefeln mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung

erhalten. Der aus Alkohol umkrystallisierte Körper bildet weiße, ungemein feine und kurze Nadelchen. Die ganze Arbeit, Entschwefeln usw. wie Umkrystallisieren muß in einem Zug und möglichst rasch ausgeführt werden, da sonst der Körper die Fähigkeit zu krystallisieren verliert und immer nur als Gallerte erhalten wird. Bis auf Petroläther ist die Verbindung in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich. Das mikroskopische Bild zeigt dünne Nadeln, die sich zu schmalen Büscheln vereinigen. Die Substanz ist bei 360° noch nicht geschmolzen.

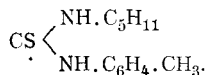
Analyse:

0·1356 g Substanz: 0·2992 g CO<sub>2</sub>, 0·0428 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> Ber.: C 68·38, H 3·38.

Gef.: C 68·18, H 3·50.

**Isoamyl-*p*-tolylthioharnstoff.**



Dieser Thioharnstoff scheint bisher nicht dargestellt worden zu sein; mindestens konnten im Handbuch von Beilstein und dem Literaturregister der organischen Chemie keine Angaben darüber gefunden werden. Er wurde in der Weise erhalten, daß zu einer Lösung von Isoamylsenföhl in Alkohol die berechnete Menge *p*-Toluidin in alkoholischer Lösung zugegeben wurde. Nach dem Stehenlassen über Nacht erwärmt man längere Zeit am schwach geheizten Wasserbad, destilliert dann den Alkohol ab und stellt den zurückbleibenden Syrup in den Vakuumexsikkator, wo er zu einer krümeligen Masse erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man den Harnstoff in kurzen, zu Rosetten vereinigten Nadeln, die bei 217° unter Schwärzung schmelzen. Die Verbindung ist in Alkohol und Eisessig löslich, in Wasser, Aceton, Äther, Petroläther, Benzol und Chloroform unlöslich.

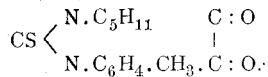
Unter dem Mikroskop zeigen sich derbe, prismatische Nadeln mit stumpfwinkligen Enden.

## Analyse:

0·1700 g Substanz: 0·4103 g CO<sub>2</sub>, 0·1320 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S Ber.: C 66·03, H 8·53.

Gef.: C 65·81, H 8·69.

**Isoamyl-*p*-tolylthioparabansäure.**

Aus dem vorher beschriebenen Harnstoff gelangt man durch Behandeln mit Cyangas in alkoholischer Lösung usw. zu der obenstehenden Verbindung. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man den Körper in Form eines zitronengelben Krystallfilzes von sehr feinen Nadeln, deren mikroskopisches Bild große Krystallspieße zeigt, die vielfach kleinere Kryställchen aufgelagert haben. In allen organischen Lösungsmitteln, auch in Petroläther ist die Substanz löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 111°.

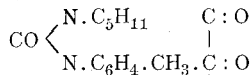
## Analyse:

0·1105 g Substanz: 0·2504 g CO<sub>2</sub>; 0·0622 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S Ber.: C 62·02, H 6·25.

Gef.: C 61·81, H 6·30.

Die entsprechende

**Isoamyl-*p*-tolylparabansäure**

wurde durch Entschwefeln der Thioverbindung mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung erhalten. Das Umkrystallisieren gelingt am besten in der Weise, daß man den Körper in Alkohol löst, mit Wasser bis zur bleibenden Trübung spritzt und dann die Trübung mit Äther zum Verschwinden bringt. Beim Verdunsten an der Luft scheidet sich die Verbindung in Gestalt weißer, haarförmiger Krystallgebilde aus, die nach dem Absaugen einen dichten, wolligen Filz bilden. Unter dem Mikroskop erkennt man sehr dünne, lange Nadeln. Die Verbindung

ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln auch in Petroläther löslich und schmilzt bei 90°

Analyse:

0·1403 g Substanz: 0·3380 g CO<sub>2</sub>; 0·0805 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber.: C 65·65, H 6·61.

Gef.: C 65·55, H 6·42.

Alle hier beschriebenen Parabansäuren geben die schon erwähnte Reaktion mit Chlorcalcium und Ammoniak.<sup>1</sup>

Es war von Interesse zu untersuchen, wie sich tri-substituierte Thioharnstoffe bei der Einwirkung von Cyangas verhalten. Hier könnte die Bildung einer offenen Kette, also einer geschwefelten Oxalursäure, erwartet werden. Der Versuch wurde mit Diäthylphenylthioharnstoff unternommen. 18·5 g Phenylsenföl wurden in Alkohol gelöst und dazu die berechnete Menge Diäthylamin, mit etwas Alkohol verdünnt, langsam zugetropft. Die sich erwärmende Flüssigkeit wurde schließlich am Wasserbad zum Sieden gebracht und so die Reaktion zu Ende geführt. Aus den Literaturangaben ist nicht zu ersehen, ob dieser Harnstoff krystallisiert oder nicht. Ich erhielt ihn immer nur als Syrup. Eine alkoholische Lösung dieses Syrups wurde mit Cyangas behandelt, wobei sich die Flüssigkeit allmählich dunkelbraun färbte. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand mit Salzsäure angesäuert und erwärmt. Nach dem Erkalten schieden sich neben Ammonchlorid auch gelb gefärbte, schmierige Massen aus, die in Äther aufgenommen wurden. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein nicht

---

<sup>1</sup> Die Herren H. Bilz und E. Topp haben in ihrer Abhandlung »Synthesen der Parabansäuren und substituierten Parabansäuren«, Berl. Ber., 46, 1387 die Vermutung ausgesprochen, daß der von mir seinerzeit durch Entschwefelung von Äthylthioparabansäure (Chem. Zentralblatt, 1899, II, 805) erhaltene Körper keine Äthylparabansäure sei. Ich habe das noch in meinem Besitz befindliche Originalpräparat umkrystallisiert und den Schmelzpunkt zu 127° gefunden, während seinerzeit offenbar durch ein Versehen ein falscher Schmelzpunkt (45°) angegeben worden ist. Ich habe die Säure übrigens von neuem dargestellt und sie in allen ihren Eigenschaften mit der von Bilz und Topp beschriebenen Äthylparabansäure übereinstimmend gefunden, so daß an der Identität der Substanzen wohl nicht zu zweifeln ist.

krystallisierbarer Syrup zurück, der im Vakuum destilliert wurde. Bei  $142^\circ$  (15 bis 16 mm Druck) ging der Hauptanteil über, der in der Vorlage krystallinisch erstarrte. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert, erhält man weiße, glänzende Blättchen, die bei  $153^\circ$  schmelzen. Wie Schmelzpunkt und Analyse zeigen, ist dieser Körper Sulfocarbanilid.

Analyse:

0·1226 g Substanz: 0·3072 g CO<sub>2</sub>, 0·0600 g H<sub>2</sub>O.

0·2075 g Substanz ( $18^\circ$ , 716 mm): 23·7 cm<sup>3</sup> N.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S Ber.: C 68·36, H 5·30, N 12·28.

Gef.: C 68·34, H 5·47, N 12·35.

Wird der Harnstoff für sich allein im Vakuum destilliert, so geht bei  $182^\circ$  ein lichtgelbes Öl über, das nicht krystallisiert. Das exsikkatortrockene Öl wurde analysiert und lieferte Zahlen, die einem unveränderten Diäthylphenylsulfoharnstoff entsprechen:

0·1920 g Substanz: 0·4450 g CO<sub>2</sub>; 0·1327 g H.

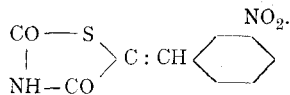
C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S Ber.: C 63·39, H 7·74.

Gef.: C 63·21, H 7·73.

Es hat daher den Anschein, daß das Cyangas doch einwirkt und dabei ein Körper entsteht, der zwar nicht gefaßt werden konnte, der aber bei der vorgenommenen Vakuumdestillation als greifbares Zersetzungsprodukt Sulfocarbanilid liefert. Der Versuch wird noch mit anderen Thioharnstoffen wiederholt werden.

Hier sollen noch einige Aldehyd-Kondensationsprodukte mit Senfölessigsäure und Isothiohydantoin angereicht werden.

### $\beta$ -*m*-Nitrobenzalsenfölessigsäure.



3 g Senfölessigsäure wurden mit der einem Molekül entsprechenden Menge (3·9 g) *m*-Nitrobenzaldehyd und wenig Wasser zu einem dicken Brei verrieben und unter fortwährendem Rühren 1 g Natriumhydroxyd (= 1 Molekül) in konzentrierter Lösung nach und nach zugesetzt. Nach längerem Stehenlassen wurde mit Eisessig angesäuert und der ent-



standene Körper abgesaugt. Die Verbindung ist in Aceton, Äther, Benzol und Chloroform unlöslich, Alkohol löst sehr schwer, Benzoessäureäthylester und Eisessig ziemlich leicht. Aus letzterem umkrystallisiert, erhält man ein feines, glänzendes Krystallpulver von lichtgelber Farbe. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als schmale rechteckige Platten. Bei 200° beginnt die Substanz sich dunkler zu färben, bei 277° schmilzt sie unter Zersetzung.

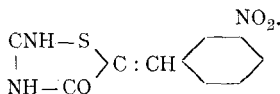
Analyse:

0·1304 g Substanz: 0·2252 g CO<sub>2</sub>, 0·0293 g H<sub>2</sub>O.

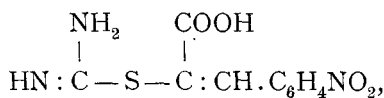
C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S Ber.: C 47·97, H 2·41.

Gef.: C 48·05, H 2·51.

### β-*m*-Nitrobenzalisothiohydantoin.



Die äquimolekularen Mengen Thiohydantoin und *m*-Nitrobenzaldehyd wurden mit Wasser angeteigt und dazu nach und nach die berechnete Menge Natriumhydroxyd, gelöst in wenig Wasser, unter Rühren zugesetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich bräunlich und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem steifen, rötlich weiß gefärbten Brei, der nach dem Ansäuern mit Eisessig scharf abgesaugt wurde. Für den auf diese Weise dargestellten, schwach rötlich gefärbten Rohkörper wurde kein Lösungsmittel gefunden, in dem er als solcher ohne eine Umwandlung, von der weiter unten die Rede sein wird, löslich wäre. Durch Extraktion mit Alkohol im Soxhletapparat gelang es, die färbenden Bestandteile vollkommen zu entfernen und die Substanz rein weiß zu gewinnen. Eine C- und H-Bestimmung zeigte, daß der vorgelegene Körper das Kondensationsprodukt mit offener Kette ist, die *m*-Nitrobenzalisothiohydantoinensäure



welche verlangt:

## Analyse:

0·1694 g Substanz: 0·2774 g CO<sub>2</sub>, 0·0493 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S Ber.: C 44·91, H 3·39.

Gef.: C 44·60, H 3·28.

Die Verbindung löst sich verhältnismäßig leicht in siedendem Eisessig. Doch, unterbricht man das Erwärmen auch sofort nach eingetretener Lösung, so krystallisiert niemals der vorstehend beschriebene Körper aus, sondern es werden immer nur gelbe Krystallnadelchen erhalten, deren Analyse zu folgenden Zahlen führte:

## Analyse:

0·1518 g Substanz: 0·2679 g CO<sub>2</sub>, 0·0390 g H<sub>2</sub>O.

0·1435 g Substanz: (18° 732 mm) 22·2 cm<sup>3</sup> N.

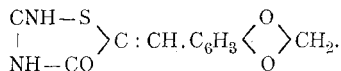
C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S Ber.: C 48·16, H 2·83, N 16·87.

Gef.: C 48·13, H 2·87, N 17·07.

Durch das Kochen mit Eisessig ist also unter Wasser-  
austritt der Ringschluß eingetreten und diese Verbindung  
entspricht der eingangs angeführten Formel. Nach eingetretener  
Lösung muß sofort filtriert werden, denn, setzt man das  
Kochen fort, so fällt während des Siedens der gelbe Körper  
aus, da die ringförmig konstruierte Verbindung auch in Eis-  
essig äußerst schwer löslich ist.

Die Wasserabspaltung scheint übrigens auch bei Ver-  
wendung von Benzoesäureäthylester, worin die Thiohydantoin-  
säure ebenfalls löslich ist, vor sich zu gehen, da hier die  
gleichen Erscheinungen auftreten und der daraus gewonnene  
gelbe Körper völlig der nämliche ist, wie der aus Eisessig  
erhaltene. Im Kapillarrohr erhitzt, färbt sich die weiße Ver-  
bindung bei 200° gelb, um dann ebenso wie der gelbe  
Körper gegen 260° unter lebhafter Zersetzung und tiefdunkler  
Rotfärbung zu schmelzen.

## β-Methylen-3, 4-dioxybenzalisothiohydantoin.



Einige Gramm Thiohydantoin wurden mit der berechneten  
Menge Piperonal und soviel Wasser verrieben, daß ein nicht

zu dünner Brei entsteht. Dann setzt man nach und nach die berechnete Menge Natriumhydroxyd in möglichst konzentrierter wässriger Lösung zu und vermenegt innig. Sehr langsam wird der Brei steifer und färbt sich allmählich gelb. Nach längerem Stehenlassen wurde Eisessig zugesetzt und dann abgesaugt. Der resultierende Körper ist in fast allen organischen Lösungsmitteln schwer- bis unlöslich, nur in Eisessig und noch etwas leichter in Benzoessäureäthylester ist er löslich. Die aus Eisessig umkrystallisierte Substanz bildet ein feinkrystallinisches Pulver von kräftig gelber Farbe und zeigt unter dem Mikroskop ein Haufwerk von übereinander geschichteten Platten. Der Schmelzpunkt ist undeutlich; bei ungefähr  $215^{\circ}$  tritt Zersetzung ein.

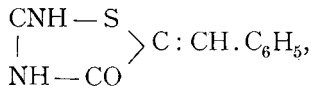
Analyse:

0·1543 g Substanz: 0·2854 g  $\text{CO}_2$ , 0·0472 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$  Ber.: C 53·19, H 3·25.

Gef.: C 53·03, H 3·40.

Um zu sehen, ob sich die Methode der Kondensation mit Eisessig und Natriumacetat auch für diese Körperklasse anwenden läßt, wurde versucht das  $\beta$ -Benzalisothiohydantoin von der Formel



das von F. Kučera<sup>1</sup> durch Kondensation mit Natriumhydroxyd gewonnen wurde, mittels der oben erwähnten Methode herzustellen. Zu diesem Ende wurden die berechneten Mengen der Komponenten (Isothiohydantoin und Benzaldehyd) mit Eisessig und geschmolzenem Natriumacetat eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, dann der überschüssige Aldehyd mit Wasserdampf abgeblasen, der rückbleibende Körper abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. Daß die so erhaltene Verbindung tatsächlich dieselbe war, wie die von Kučera hergestellte, bewiesen außer der Identität aller Eigenschaften (aus Benzoessäureäthylester erhält man lichtgelbe Nadelchen

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 35, 139.

zum Unterschied der »schwach gelb gefärbten Blättchen aus Eisessig«) auch die nachstehende Elementaranalyse:

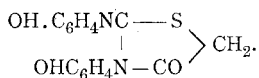
Analyse:

0·1789 g Substanz: 0·3850 g CO<sub>2</sub>, 0·0677 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS Ber.: C 58·78, H 3·95.

Gef.: C 58·69, H 4·23.

### Di-*p*-oxyphenylthiohydantoin.



Diese Verbindung wurde in der Weise erhalten, daß man die molekularen Mengen Di-*p*-oxyphenylthioharnstoff und Chloressigsäure trocken auf dem Wasserbad zusammenschmelzt. Das sorgfältig verriebene Gemisch der beiden Komponenten wird alsbald flüssig und nach kurzem, schwachem Aufschäumen erstarrt es zu einer festen glasigen Masse. Man fügt nun Wasser zu und arbeitet die Schmelze mit einem Glasstab durch, wobei sie undurchsichtig weiß und krystallinisch wird. Wahrscheinlich ist das primär entstehende Produkt ein salzsaures Salz und durch den Wasserzusatz wird die Salzsäure abgespalten.

Die Methode des trockenen Zusammenschmelzens von Thioharnstoff und Chloressigsäure erweist sich im allgemeinen zur Darstellung von Thiohydantoinen viel besser geeignet als das Erhitzen der Komponenten in alkoholischer Lösung, sowohl in bezug auf die Ausbeute, wie auch auf die Reinheit des Produktes.

Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Wasser, um die bei der Reaktion entstehende Salzsäure (die nachgewiesen wurde) zu entfernen, wurde der rückbleibende Körper aus heißem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so feine Nadelchen von nicht ganz weißer Farbe, die auch durch wiederholtes Umkrystallisieren nicht rein weiß zu erhalten waren; unter dem Mikroskop erscheinen sie als langgestreckte, rhombische Säulen. Die Substanz schmilzt bei 236° und ist in Eisessig und Aceton leicht-, in heißem Wasser, Benzol, Chloroform schwer- und in Petroläther unlöslich; Äther löst

mäßig. Eine Probe des Körpers, mit Lauge gekocht und hierauf angesäuert, gibt auf Zusatz von Eisenchlorid und Ammoniak die charakteristische purpurrote Thioglykolsäurereaktion.

Analyse:

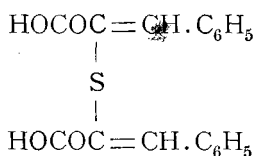
0·1427 g Substanz: 0·3131 g CO<sub>2</sub>, 0·0521 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S Ber.: C 59·96, H 4·03.

Gef.: C 59·84, H 4·08.

Anhangweise mag erwähnt werden, daß ein Versuch, nach der Methode von Andreasch aus *p*-Aminophenol das entsprechende *p*-Oxyphenylsenföf darzustellen, nicht zum Ziele führte. Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf *p*-oxyphenyldithiocarbaminsaures Kalium konnte lediglich das bereits bekannte *p*-Oxyphenylurethan: OH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> erhalten werden. (Gef.: C 59·53, H 6·19, N 7·84; Ber.: 59·63, 6·12, 7·73.) Dasselbe ist wohl durch die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthylesters auf abgespaltenes *p*-Aminophenol entstanden.

J. M. Loven<sup>1</sup> hat aus Thiodiglykolsäure und Benzaldehyd ein Kondensationsprodukt hergestellt, dem wohl die von Loven aufgestellte Konstitutionsformel

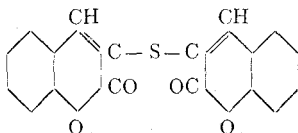


zukommt. Versuche, Thiodiglykolsäure mit anderen Aldehyden (*m*-Nitrobenzaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd, Anisaldehyd usw. auch Phtalsäureanhydrid) zu kondensieren, verliefen (mit Ausnahme des Salicylaldehyds) ergebnislos. Wie immer auch die Versuche angestellt wurden, das Resultat waren braune Schmierer, die sich bis jetzt in keiner Weise aufarbeiten ließen. Ein Versuch, Thiodiglykolsäure mit Anisaldehyd zu kondensieren, und zwar mit geschmolzenem Chlorzink als

<sup>1</sup> Berl. Ber., 18, 3242.

wasserentziehendes Mittel und nur durch Erwärmen auf dem Wasserbad verlief folgendermaßen: Nachdem sich alles gelöst hatte, färbte sich die Flüssigkeit zuerst purpurrot, bei längerem Erhitzen blauviolett und dann tiefblau bis schließlich der Kolbeninhalt zu einer harten, spröden Masse erstarrte, die dunkelblaue Farbe und ebensolchen Bruch zeigt. Der Körper ist amorph und in allen nur erdenklichen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich, nur in heißer konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit dunkelpurpurroter Farbe auf. In Wasser gegossen, fallen blaue Flocken aus, die aber ebenfalls vollkommen amorph sind. Augenscheinlich läßt sich der Körper in essigsaurer, alkoholischer Suspension mit Natriumamalgam reduzieren, da er sich dabei rötlich färbt, ohne aber seine Löslichkeitsverhältnisse zu ändern. Von einer weiteren Untersuchung oder Analyse wurde abgestanden.

### 3, 3'-Thiodicumarinyl.<sup>1</sup>



5 g Thiodiglykolsäure (1 Mol) und 10 g Salicylaldehyd (etwas mehr als 2 Mol) wurden in Eisessig gelöst, dann 15 g Essigsäureanhydrid und 3 bis 4 g geschmolzenes Natriumacetat zugesetzt und dieses Gemisch unter Rückflußkühlung im Ölbad längere Zeit zum Sieden erhitzt. Es zeigte sich, daß das Maximum der Ausbeute nach ungefähr 3 Stunden erreicht ist. So wurden z. B. nach dieser Zeit aus 5 g Säure 3·5 g Rohkörper erhalten, was beiläufig einer Ausbeute von 26% entspricht. Erhitzt man kürzere Zeit (1 Stunde), so ist die Ausbeute noch schlechter, nämlich annähernd um 7% und der Aldehyd ist zum größten Teil unverbraucht. Ebenso führt längeres Kochen zu keinen besseren Ergebnissen, es steigert nur die Menge der tiefbraun gefärbten schmierigen Nebenprodukte. Der erkaltete, zu einer braunen Masse erstarrte Kolbeninhalt wurde zur Entfernung der Essigsäure mehrmals

<sup>1</sup> Vgl. Simoni's »Die Cumarine«, p. 275.

mit Wasser abgedampft, dann durch Auskochen mit Wasser vom Natriumacetat befreit und die braunen Schmierer wurden mit heißem Alkohol gewegewaschen. Man erhält so einen gelben Körper, der in Wasser, Äther, Petroläther und Chloroform unlöslich, in Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig äußerst schwer löslich ist. Benzoessäureäthylester und Anilin lösen reichlich, so daß die Verbindung daraus mit Leichtigkeit umkrystallisiert werden kann. Da Benzoessäureäthylester noch schwerer zu entfernen ist als Anilin, wurde letzteres zur Reindarstellung des Körpers angewendet. Nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol und mit Äther erhält man einen geruchlosen, schwach gelblichweißen, papierartigen Filz, der, wie man unter dem Mikroskop erkennt, aus haarfeinen Nadelchen besteht. Der Schmelzpunkt liegt bei 288 bis 289°.

Die Verbindung zeigte bei der Elementaranalyse äußerst unangenehme Eigenschaften — trotz peinlichster Vorsicht kommt ein Zeitpunkt, wo sich die Substanz explosionsartig zersetzt und wegen der zähen papierartigen Beschaffenheit ist ein Mischen mit Kupferoxyd, das diesen Übelstand vielleicht verhindert hätte, nicht gut möglich. Die Kohlenstoffwerte wurden immer zu niedrig gefunden.

Die nachstehenden Analysen führte ich nach den Methoden der organischen Mikroanalyse von Pregl<sup>1</sup> aus. Bei den Mikrobestimmungen macht sich nämlich der oben erwähnte Übelstand in keiner Weise bemerkbar und die zur sicheren Entfernung der letzten Spuren Anilin im Mikroexsikkator bei 160° im Vakuum getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse:

4·430 mg Substanz: 10·92 mg CO<sub>2</sub>; 1·32 mg H<sub>2</sub>O.

5·730 mg Substanz: 4·18 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S Ber.: C 67·05, H 3·13, S 9·96.

Gef.: C 67·23, H 3·32, S 10·02.

---

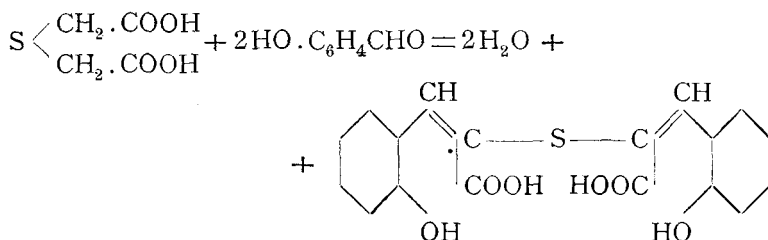
<sup>1</sup> Herrn Prof. Dr. Fritz Pregl, der mir in liebenswürdigster Weise gestattete, die Analysen in seinem Institut auszuführen, sage ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes wurde makrochemisch nach der Methode der Siedepunktserhöhung im Beckmann'schen Apparat vorgenommen.

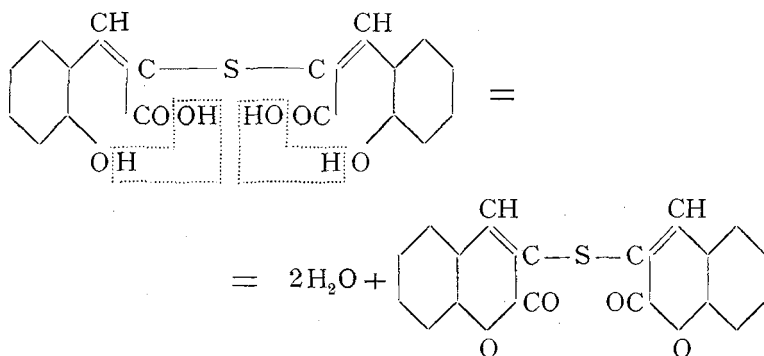
Lösungsmittel Anilin, Siedepunkt 182°, K 32.

Gewicht		Erhöhung des Siedepunktes	Molekulargewicht	
des Lösungsmittels	der Substanz		gefunden	berechnet
30·0	0·7115	0·230°	329	322·15

Was die chemischen Vorgänge bei dieser Kondensation betrifft, so verläuft der Prozeß zuerst wohl nach folgender Gleichung:



Die Reaktion ist aber damit nicht zu Ende, es werden noch 2 Moleküle Wasser abgespalten, es tritt Ringschluß ein nach dem Schema:



Somit ist die hier beschriebene Verbindung ein Cumarin-derivat, gekennzeichnet durch den mit einem Benzolkern kombinierten  $\alpha$ -Pyrone-Ring, der allen Gliedern der Cumarinreihe gemeinsam ist.