

Über substituierte Cumarsäuren

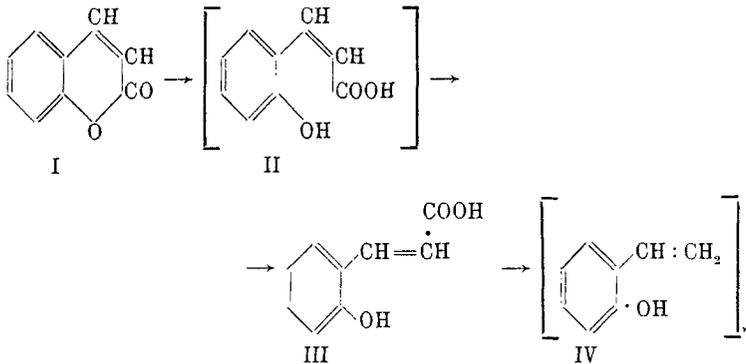
Von

W. GRUBER

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Eingegangen am 12. 10. 1943. Vorgelegt in der Sitzung am 10. 10. 1943)

Über *trans*-*o*-Oxycimtsäure und ihre *O*-Alkylderivate liegt im Schrifttum bisher nur die Arbeit von STOERMER¹ vor. An besonderen Eigenschaften werden dort die hohen Schmelzpunkte im Gegensatz zu denen der entsprechenden Cumarine (bzw. *Cis*-Formen) hervorgehoben, die eigentlich Zersetzungspunkte sind. Im Falle des gewöhnlichen Cumarins I ist die Zersetzung bei der Destillation im Vakuum genauer untersucht und als Decarboxylierung zum entsprechenden *o*-Oxystyrol IV erkannt worden, das seinerseits nicht als solches faßbar ist, sondern erklärlicherweise leicht polymerisiert und eine glasige Masse ergibt.



Im Rahmen einer anderen Arbeit benötigte ich zu Vergleichszwecken das Styrol aus dem Furocumarin Bergapten (Formel X) und mußte leider feststellen, daß in diesem Fall die oben angedeutete Reaktion einen anderen Verlauf nimmt. Es erschien mir daher interessant genug, einige Grundtypen von höher substituierten Cumarsäuren auf ihre Eigenschaften hin zu untersuchen, um so mehr als diese sehr leicht aus den wohlbekanntem Cumarinen² zugänglich sind.

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **44** (1911) 644.

² Literaturzusammenstellung bei E. SPÄRTH, Mh. Chem. **69** (1936) 75, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **145** (1936) 681.

Die Aufspaltung der Cumarine zu den entsprechenden Cumarsäuren gelang durch mehrstündiges Kochen eines Mols Cumarin mit 2 Molen Na-äthylat in ungefähr 10 Molen absoluten Äthanols unter Rückfluß. Das Cumarin ging im Anfang unter intensiver Gelb- bis Braunfärbung in Lösung und nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung des gefärbten Na-salzes. Es war dabei wichtig, die Alkoholmenge auf das für die Lösung des Cumarins unbedingt notwendige Minimum zu beschränken, wollte man gute Ausbeuten erzielen. Zur Abtrennung von neutralem Ausgangsmaterial habe ich das Na-Salz mit Wasser in Lösung gebracht und mit Äther durchgeschüttelt. Es war zu erwarten, daß neben der Trans-Form noch immer nicht umgelagerte Cis-Form vorhanden ist, die als unbeständige Form wieder Cumarin zurückliefert. Aus diesem Grund ließ ich die angesäuerte, wässrige Lösung stets 5—6 Stunden stehen, so daß nach den Erfahrungen bei der sogenannten Lactontrennung³ die Lösung sicher frei von Cis-Form war. Hierauf schüttelte ich mit viel Äther (Ätherlösung E) kräftig durch und trennte die Trans-Form mit 10%iger Sodalösung ab. Nach dem Ansäuern der vereinigten Sodauszüge habe ich diese mit Äther durchgeschüttelt und die Cumarsäure, die nach dem Verdampfen des Äthers zurückblieb aus Äther bis zum konstanten Schmelzpunkt umgelöst. Bei der nun folgenden Vakuumsublimation- oder -destillation trat entweder Decarboxylierung zum Styrol oder Wasserabspaltung unter Ringschluß zum Ausgangscumarin ein. In vielen Fällen war die Cumarsäure so stabil, daß sie ohne Zersetzung sublimierte. Im Abdampfrückstand des Äthers aus der Lösung E blieben im Allgemeinen höchstens Spuren von Cumarin zurück, nur beim Daphnetin-dimethyläther (Formel XVI) trat an dieser Stelle der Äthylester der Trans-Säure (Formel XVIII) auf. Durch milde Verseifung gelang es daraus die sehr beständige freie Trans-Form zu erhalten, die sich durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifizieren ließ.

Daß bei der Alkalisplaltung wirklich die Trans-o-oxyzimtsäuren auftreten, habe ich durch Bestrahlung mit UV-Licht in methylalkoholischer Lösung beweisen können. Sie gehen dabei bis zu einer bestimmten Gleichgewichtslage, die zwischen 60—70% liegt, in die Cumarine über.

³ E. SPÄTH, O. NEUFELD, Ber. dtsch. chem. Ges. 71 (1938) 353.

Bei den untersuchten Mono-methoxy-cumarinen tritt während der Destillation im Vakuum Decarboxylierung ein, die zum Styrol führt, das aber verharzt und dann schlechte Analysenwerte ergibt. Jedenfalls liefert die Destillation hier in keinem Fall das Ausgangscumarin zurück. Bei sehr gutem Vakuum (0·003 Torr) gelingt es sogar, die Säuren ohne jede Zersetzung zu sublimieren, was ihre Reinigung wesentlich erleichtert.

Von den Dimethoxy-Verbindungen wurden wegen ihrer leichten Zugänglichkeit die natürlichen gewählt: die Trans-Säure aus Daphnetin-dimethyläther decarboxyliert bei der Vakuumdestillation und das dabei entstandene offenbar monomere Styrol gibt sehr gut stimmende Analysenresultate. Ein ganz anderes Verhalten, das an das des Bergapten erinnert, zeigt die Trans-Säure aus Citropten. Auch hier tritt bei der Vakuumdestillation Aufschäumen ein, aber als Destillat traten derbe Kristalle auf, die nur Citropten sein konnten. Schmelzpunkt, Mischprobe und Analyse bestätigten diese Vermutung. Bei dem beobachteten Aufschäumen handelt es sich also nicht, wie man nach Obigem vermuten könnte, um eine CO_2 -abspaltung, sondern nach erfolgter Umlagerung in die Cis-Säure findet Ringschluß unter Wasserabspaltung statt. Aesculetin-dimethyläther gibt bei der Umlagerung die Trans-2-oxy-4,5-dimethoxy-zimtsäure, die bei der Destillation im Vakuum teils destilliert, teils decarboxyliert und teils das Cumarin zurückbildet. Es ließen sich beide Fraktionen gut trennen und das Cumarin bei mehreren Versuchen durch Schmelzpunkt und Mischprobe nachweisen. Das gleichzeitig mitgebildete Styrol entzog sich als glasig erstarrendes Öl dem exakten Nachweis durch die Analyse.

Es scheint bemerkenswert, daß Aesculetin-dimethyläther als Oxyhydrochinonderivat in seinem Verhalten in der Mitte zwischen dem Pyrogallolderivat (Daphnetin-dimethyläther) und dem Phloroglucinabkömmling (Citropten) liegt.

Die vergleichende Untersuchung von Furocumarinen, denen Pyrogallol- bzw. Phloroglucinstruktur zugrunde liegt, erschien nun wichtig. Beim Bergapten tritt unter gar keinen Druck- und Temperaturbedingungen Decarboxylierung ein, ja nicht einmal durch Kochen mit Chinolin und Kupferpulver, es tritt als Destillationsprodukt immer wieder Bergapten auf. Die Cumarinsäure aus Xanthotoxin, dem damit isomeren Pyrogallolderivat, decarboxyliert bei der Destillation im Vakuum und gibt lediglich das entsprechende Styrol als Endprodukt.

Nach den bisher ausgeführten Versuchen schien also ein Phloroglucinderivat durch Wasserabspaltung bei der Destillation das Ausgangscumarin zurückzubilden, während beim entsprechenden Pyrogallolderivat Decarboxylierung zum Styrol eintrat. In dieser Hinsicht war das Verhalten der Cumarsäuren aus Isopimpinellin als 1, 3, 4, 5-Tetraoxybenzolderivat von Interesse. Die Versuche ergaben nur CO₂-abspaltung zum o-Oxy-styrol, das in diesem Fall besonders stabil ist und deshalb sehr gute Analysenwerte zeigt.

Vergleicht man weiters die Schmelzpunkte der decarboxylierbaren Cumarsäuren (Pyrogallolderivate-Gruppe A) mit denen der wasserabspaltenden (Phloroglucinderivate-Gruppe B), so fällt auf, daß die der Gruppe A bedeutend höher liegen als die der Gruppe B. Folgende Tabelle soll dies verdeutlichen:

Cumarin	Schmp. d. Cumarins	Schmp. d. Cumarsäure	Differenz d. Schmp.
Daphnetin-dimethyläther	115—117	200—202	85
Xanthotoxin	145—146	208—210	63
Isopimpinellin	147—149	202—206	57
5-Methoxy-cumarin	85—87	185—187	100
Herniarin	117—119	174—177	58
Aesculetin-dimethyläther	141—143	180—182	39
Citropten	146—148	167—169	21
Bergapten	181—183	197—200	17
Aesculetin-dimethyläther	141—143	180—182	39

Die Umwandlung der Cumarsäuren in Cumarine der Gruppe B vollzieht sich viel leichter als die der Gruppe A. Läßt man z. B. eine Probe von 4, 6-Dimethoxy-cumarsäure aus Citropten (im Vakuum eingeschmolzen) am diffusen Tageslicht liegen, so ist der Übergang in reines Citropten nach 3 Wochen vollständig, während die 3, 4-Dimethoxy-cumarsäure aus Daphnetin-dimethyläther auch nach 2 Monaten noch keine Depression des Schmelzpunktes zeigt; wohl kann sie durch intensive UV-Bestrahlung in das zugehörige Cumarin zurückgeführt werden.

Einige Cumarsäuren habe ich durch katalytische Hydrierung in ihre Dihydroverbindungen übergeführt. Sie zeigen in ihrem

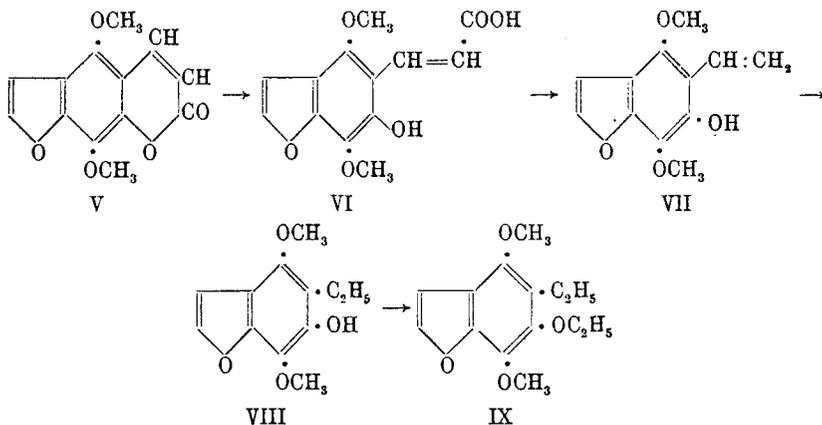
Verhalten nichts Neues, sondern spalten erwartungsgemäß bei der Destillation 1 Molekül Wasser ab und bilden Dihydrocumarine, wie die Analyse ergab.

Über das interessante Verhalten von Zimtsäuren, deren orthoständige Hydroxylgruppe durch Alkyle verschlossen ist, soll später berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Isopimpinellin (V)

(Schmp. 147—149°).



trans-Isopimpinellinsäure (2-[4,7-Dimethoxy-6-oxy-cumaronyl-]acrylsäure-(5)) VI: 282 mg aus 369 mg V mit 7 mg Natrium in 1 cm³ abs. Äthanol; Schmp. 202—206° (Zers., Vak.-Röhrchen) nach öfterem Umlösen aus Äther.

C₁₈H₁₈O₆. Ber. 25·82 CH₃O. Gef. 26·12 CH₃O.

4,7-Dimethoxy-5-vinyl-6-oxycumaron VII: Decarboxylierung der Säure VI durch Destillation bei 0·1 Torr und 125—135° Luftbad; Trennung vom Ausgangsmaterial durch Natriumhydrogencarbonat. 140 mg eines Öls, das bei längerem Stehen (10 Tagen) zu einer glasigen Masse erstarrt.

C₁₂H₁₂O₄. Ber. 31·63 CH₃O. Gef. 31·34 CH₃O.

4,7-Dimethoxy-5-äthyl-6-oxycumaron VIII: Aus VII durch Schütteln mit Pd-Mohr und Wasserstoff in Äthanol. Aufnahme 14·1 cm³ (734 mm 12°, berechnet 14·5 cm³). Nach dem Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels kristallisierte die Äthylverbindung sofort und war nach dem Umlösen aus Methanol-Wasser analysenrein. Schmp. 83—85°, Ausbeute 129 mg.

C₁₂H₁₄O₄. Ber. 31·31 CH₃O. Gef. 31·27 CH₃O.

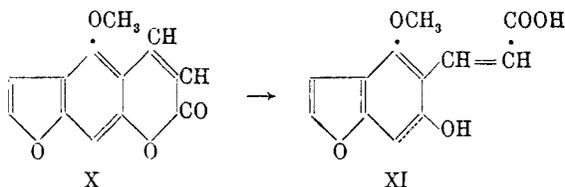
4,7-Dimethoxy-5-äthyl-6-äthoxy-cumaron IX: Äthylierung mit Diäthylsulfat und Lauge, Trennung vom Ausgangsmaterial mit 1%iger Kalilauge. Öl, 120 mg, Sdp. 112—115°/0·01 Torr (MacLeod), Brechungsindex nach Abbe bei 20°: 1·5316.

C₁₄H₁₈O₄. Ber. 21·21 Alkoxy-O. Gef. 21·07 Alkoxy-O.

Bergapten (X)

(aus *Heracleum Sphondylium* L. ⁴)

(Schmp. 181–183°).



trans-Bergapten-säure (trans-2-[4-Methoxy-6-oxy-cumaronyl]-acrylsäure XI: 105 mg aus 160 mg X mit 50 mg Natrium in 1 cm³ abs. Äthanol; blaßgelbes Kristallmehl vom Schmp. 197–200° (Aufschäumen, Vak.-Röhrchen).

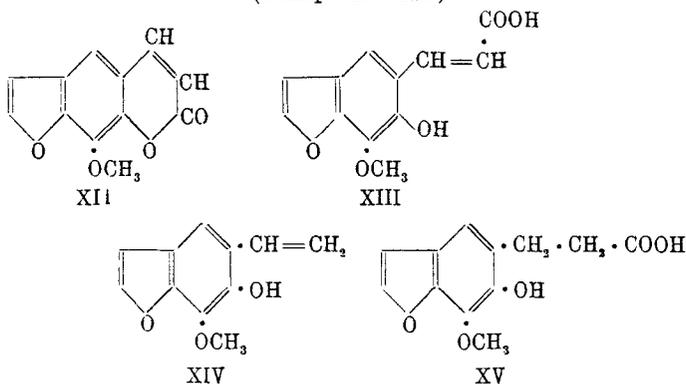
C₁₃H₁₀O₅. Ber. 13·25 CH₃O. Gef. 13·24 CH₃O.

Durch Erhitzen im Hochvakuum (210–220° Luftbad, 0·003 Torr) trat Aufschäumen und Destillation einer sofort kristallisierenden Fraktion ein, die schon ziemlich reines Bergapten vorstellte. Rohausb. aus 85 mg *trans*-Bergapten-säure XI: 60 mg Bergapten X. Durch Umlösen aus Äther stieg der Schmelzpunkt auf 180–182° und ergab in der Mischprobe mit Bergapten keine Depression.

Xanthotoxin (XII)

(aus *Imperatorium ostruthium* L. ⁵)

(Schmp. 145–146°).



trans-Xanthotoxinsäure (trans-2-[7-Methoxy-6-oxy-cumaronyl]-acrylsäure-(5) XIII: 110 mg aus 130 mg XII mit 50 mg Natrium in 1 cm³ abs. Äthanol; gelbbraunes Kristallmehl vom Schmp. 207–210° (Aufschäumen, Vak.-Röhrchen). Die Säure läßt sich bei sehr gutem Vakuum (0·003 Torr) aus dem Luftbad von 180° ohne Zersetzung sublimieren. Quaderförmige Kriställchen vom Schmp. 208–210°.

C₁₂H₁₀O₅. Ber. 13·25 CH₃O. Gef. 13·14 CH₃O.

⁴ E. SPÄTH, A. F. J. SIMON: Mh. Chem. **67** (1936) 344; S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 145 (1936) 208.

⁵ E. SPÄTH u. H. HOLZEN: Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1137.

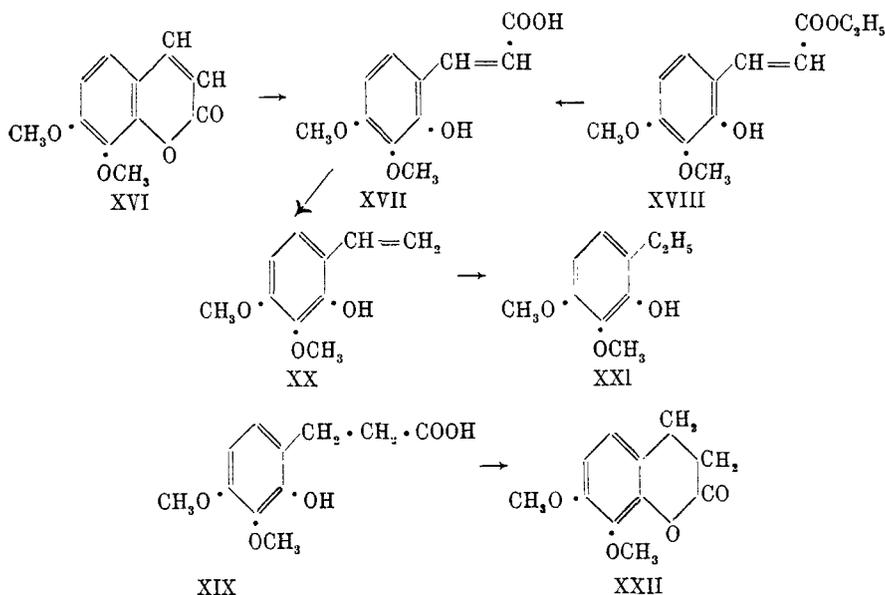
Bei der Destillation im Ölvakuum (0·5 Torr) tritt bei 200—210° Luftbadtemperatur Decarboxylierung unter Aufschäumen ein und es geht ein farbloses Öl über, das zum größten Teil glasig erstarrt. Die Analysenwerte stimmen wegen der wahrscheinlich eingetretenen Polymerisation des o-Oxystyrols schlecht mit der Theorie überein.

Hydrierung der trans-Xanthotoxinsäure XIII: 9·6 mg verbrauchten in Alkohol mit Pd-Tierkohle als Katalysator 1·99 cm³ (746 mm Hg, 27·0°) Wasserstoff; berechnet für zwei [= : 2·06 cm³ (746 Torr und 27·0°). Nach der Filtration vom Katalysator wurde der Alkohol vertrieben (Vak.) und der Rückstand destilliert (0·003 Torr, 130—140° Luftbad); farbloses, schlecht erstarrendes Öl: 6·1 mg.

C₁₂H₁₄O₅. Ber. 13·03 CH₃O. Gef. 13·09 CH₃O.

Daphnetindimethyläther (XVI)

(Schmp. 115—117°).



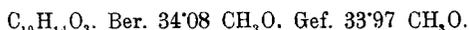
trans-2-Oxy-3,4-dimethylzimsäure XVII: aus 1 g XVI mit 0·3 g Natrium in 5 cm³ abs. Äthanol; Schmp. 200—202° (Aufschäumen, Vak.-Röhrchen), Ausbeute 0·43 g. Die Säure sublimiert bei 0·003 Torr und 160—170° Luftbad fast unzersetzt und bildet gelbe, derbe Kristalle.

C₁₁H₁₂O₅. Ber. 27·68 CH₃O. Gef. 27·48 CH₃O.

Durch Erhitzen der Transsäure auf 200—210° bei etwas schlechterem Vakuum (0·5 Torr) trat Aufschäumen ein und es destillierte ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl, das mittels 15%iger Sodalösung von mitgegangener Transsäure gereinigt wurde. Ausbeute 55 mg 2-Oxy-3,4-dimethoxy-styrol aus 100 mg trans-Säure.

C₁₀H₁₂O₃. Ber. 34·44 CH₃O. Gef. 34·11 CH₃O.

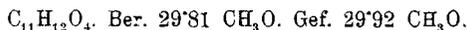
2-Oxy-3, 4-dimethoxy-äthylbenzol XXI: durch Hydrierung aus XX mit Pd-Tierkohle in Äthanol: 241 mg Styrol verbrauchten 332 cm³ (753^o Torr, 22^o) Wasserstoff, während sich für eine Doppelbindung unter den angegebenen Bedingungen 327 cm³ Wasserstoff berechnen. Nach Filtration vom Katalysator und Vertreiben des Alkohols im Vakuum wurde das Dihydroprodukt für die Analyse destilliert (120—130^o, 05 Torr); Öl.



2-Oxy-3, 4-dimethoxy-hydrozimtsäure XIX: durch Hydrierung von XVII mit Pd-Mohr in Äthanol: 362 mg verbrauchten 394 cm³ Wasserstoff (748^o Torr 21^o); berechnet für eine $\text{C}=\text{C}$: 396 cm³ H₂. Das aufgearbeitete Dihydroprodukt war nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther unter Druck und Trocknen im Vakuum bei 80^o sofort analysenrein; Schmp. 136—138^o (weiße Nadeln).



Durch langsame Destillation unter 05 Torr und 130—140^o Luftbad ging diese Hydrozimtsäure (26 mg) in den Dihydrodaphnetindimethyläther XXII über. Zur Analyse wurde von der freien Säure mit 15%iger Sodalösung abgetrennt und nochmals destilliert; schlecht kristallisierendes Öl (14 mg). Das Hydrierungsprodukt des Daphnetindimethyläthers zeigt dasselbe Kristallisationsverhalten.



Durch Verdampfen der Ätherschichte E blieb ein beträchtlicher Rückstand, der nach dem Umlösen aus Methanol-Wasser und Destillation im Hochvakuum (0003 Torr, 150—160^o) den Schmp. von 133—135^o ergab. Ausbeute: 041 g von weißen Kristallen, die den trans-2-Oxy-3, 4-dimethoxyzimtsäure-äthylester XVIII vorstellen.



Beim Schütteln des vorhin beschriebenen Esters mit Pd-Tierkohle in abs. Äthanol mit Wasserstoff wurden von 331 mg Substanz 325 cm³ H₂ (22^o, 752 Torr) aufgenommen, während sich für eine Doppelbindung 321 cm³ berechnen.

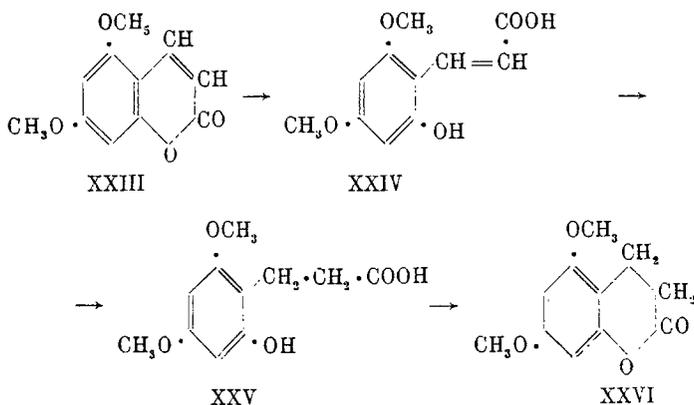
Zur Verseifung des Esters XVIII wurden 035 g in 3 cm³ Methanol gelöst und mit 25 cm³ 5%iger, wäßriger Natronlange zwei Tage stehen gelassen, dann angesäuert und wieder 5 Stunden stehen gelassen. Jetzt wurde der Niederschlag in viel Äther aufgenommen und die freie Säure mit 15%iger Sodalösung ausgezogen (Ätherlösung C). Die vereinigten Sodauszüge wurden angesäuert und mit Äther erschöpft. Reinigung der trans-2-Oxy-3, 4-dimethoxyzimtsäure durch Hochvakuum-Sublimation (0003 Torr, 180—200^o). Schmp. 200—202^o. (Aufschäumen, Vak.-Röhrchen); Ausbeute 031 g. Keine Depression im Gemisch mit einer direkt gewonnenen Probe. Aus der ätherischen Lösung C wurden noch 54 mg Daphnetindimethyläther isoliert (Schmp. und Mischprobe).

Umlagerung der Transsäure in die Cisform durch UV-Bestrahlung: 310 mg Transsäure XVII wurden in 80 cm³ Methanol gelöst und während 20 Stunden der Bestrahlung einer Quecksilber-Dampflampe im Abstände von 25 cm ausgesetzt. Zur Aufarbeitung wurde der Methylalkohol im Vakuum vertreiben, der Rückstand in Äther aufgenommen und unverändertes Ausgangsmaterial mit 2 mal 50 cm³ einer 10%igen Sodalösung entfernt. Nach dem

Abdampfen des Äthers verblieben 257 mg Daphnetindimethyläther (Mischprobe) und durch entsprechende Aufarbeitung der vereinigten Sodauszüge 35 mg unveränderte Transsäure.

Citropten (XXIII)

(Schmp. 146—148°).



trans-2-Oxy-4,6-dimethoxyzimtsäure XXIV: aus 1 g Citropten mit 0·3 g Natrium in abs. Äthanol; Schmp. 167—169° (Aufschäumen, Vak.-R.), Ausbeute 0·3 g, weißes Kristallmehl.

$C_{11}H_{12}O_5$. Ber. 27·68 CH₃O. Gef. 27·86 CH₃O.

Bei der Destillation unter 0·01 Torr und 160—170° Luftbad trat Aufschäumen ein und anschließend destillierte ein sofort erstarrendes Öl. Aus 100 mg der Säure XXIV kamen 63 mg vom Schmp. 147—149° (derbe, balkenartige Kristalle nach dem Umlösen aus verd. Methanol), die sich durch die Mischprobe als Citropten identifizieren ließen.

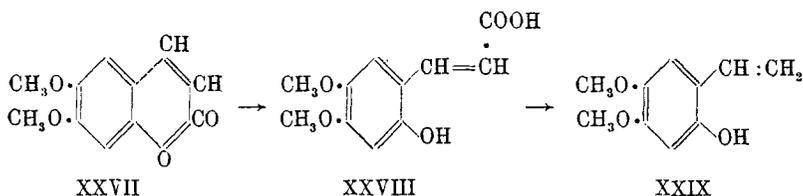
Umlagerung durch UV-Bestrahlung: 100 mg Transsäure XXIV wurden, in 50 cm³ Methanol gelöst, während 20 Stunden im Abstände von ca. 25 cm mit der Hg-Dampflampe bestrahlt; der Methylalkohol wurde im Vakuum vertrieben, der verbleibende Rückstand in Äther aufgenommen und mit 2 mal 50 cm³ 10%iger Sodalösung durchgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers und Umlösen des Rückstandes aus verd. Methanol blieben 56 mg vom Schmp. 145 bis 147°. Mischprobe mit Citropten: 146—148°. Die Aufarbeitung der vereinigten Sodauszüge und Destillation der zurückgewonnenen Transsäure ergab 10 mg Citropten. Diese Umlagerung gelang also bis zu 61%.

2-Oxy-4,6-dimethoxyhydrozimtsäure XXV: durch katalytische Hydrierung von 19·2 mg XXIV mit Pd-Tierkohle in Äthanol. Wasserstoffverbrauch: ber.: 2·28 cm³ (748·0 Torr, 23·0°). Durch Destillation im Vakuum ging das Dihydroprodukt unter Wasserverlust in Dihydrocitropten XXVI über. Schmp. 102—104° (aus Äther-Petroläther).

$C_{11}H_{12}O_4$. Ber. 29·81 CH₃O. Gef. 30·11 CH₃O.

Aesculetindimethyläther (XXVII)

(Schmp. 141—143°).



trans-2-Oxy-4, 5-dimethoxycimtsäure XXVIII: aus 0,2 g XXVII mit 60 mg Natrium in 2 cm³ abs. Äthanol. Nach dem Umlösen aus Äther lag der Schmp. konstant bei 180—182° (Aufschäumen, Vak.-Röhrchen). Ausbeute 0,19 mg.

C₁₁H₁₂O₅. Ber. 27,68 CH₃O. Gef. 27,90 CH₃O.

Bei der Destillation (0,003 Torr, 180—200°) traten 2 Fraktionen auf :

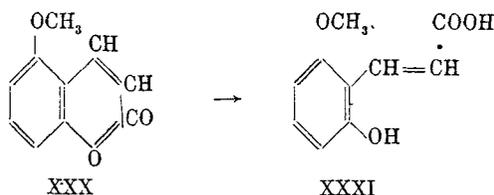
1. ein leichter flüchtiges Öl, das glasig erstarrte,
2. als Nachlauf ein sofort kristallisierendes Öl

(Ausbeuten: aus 100 mg Säure 30 mg 1 und 45 mg 2).

Der Nachlauf wurde aus Äther unter Druck umgelöst und war dann schmelzpunktsrein: 144—146°. Die Mischprobe mit Ausgangsmaterial ergab keine Depression. Die Fraktion 1 gibt schlechte Analysenwerte (ZETSEL, Hydrierung) und stellt wahrscheinlich ein schwer zu reinigendes Polymerisat des entsprechenden o-Oxystyrols XXIX vor.

5-Methoxycumarin (XXX)⁶

(Schmp. 85—87°).



trans-2-Oxy-6-methoxycimtsäure XXXI: Schmp. 185—187° (Aufschäumen, Vak.-Röhrchen). Sublimiert leicht und unzersetzt bei gutem Vakuum (0,003 Torr, 130—140° Luftbad); bei schlechterem Vakuum von 1 Torr tritt Decarboxylierung zum Styrol ein, das sofort verharzt.

C₁₀H₁₀O₄. Ber. 15,98 CH₃O. Gef. 16,01 CH₃O.

Hydrierung mit Pd-Mohr in abs. Äthanol: 25,3 mg verbrauchten 3,28 cm³ Wasserstoff (26,0°, 750,0 Torr), während sich 3,24 cm³ berechnen. Bei der Destillation des Dihydroproduktes trat unter Aufschäumen Wasserabspaltung zum 5-Methoxydihydrocumarin ein, wie die Analyse zeigte. Schmp. 43—45° Mischprobe mit hydriertem 5-Methoxycumarin: 43—46°.

⁶ H. A. SHAH, R. C. SHAH: J. chem. Soc. London 1938, 1832.

2-Oxy-6-methoxydihydrozimtsäure (Öl):

$C_{10}H_{12}O_4$. Ber. 15'82 CH_3O . Gef. 15'69 CH_3O .

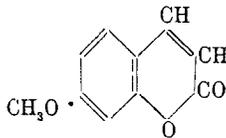
5-Methoxydihydrocumarin (Schmp. 43—45°):

$C_{10}H_{10}O_3$. Ber. 17'42 CH_3O . Gef. 17'43 CH_3O .

Durch UV-Bestrahlung während 22 Stunden trat Umlagerung in die unbeständige cis-Form ein, die unter Wasserverlust in 5-Methoxycumarin (Schmp., Mischprobe) überging.

7-Methoxycumarin

(Herniarin Schmp. 117—119°).



XXXII

trans-2-Oxy-4-methoxyzimtsäure: aus 700 mg Herniarin 350 mg Transsäure, wobei 167 mg Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden konnten. Schmp. 174—177° (Aufschäumen, Vak.-Röhrchen).

$C_{10}H_{10}O_4$. Ber. 15'98 CH_3O . Gef. 15'78 CH_3O .

Bei der Destillation tritt vollständige Zersetzung ein, wobei ein glasig erstarrendes Öl übergeht.

UV-Bestrahlung: 150 mg Transsäure wurden in 50 cm^3 Methanol gelöst und 24 Stunden bestrahlt. Nach dem Vertreiben des Alkohols im Vakuum und Umkristallisieren aus Äther konnten 92 mg Herniarin erhalten werden, das durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde.